

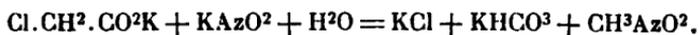
benzoïques et pour l'acide dioxybenzoïque 1 : 3 : 4 (protocatéchique) et qu'elles diffèrent très peu de celle du benzoate de soude.

J'avais déjà conclu de mes expériences sur les acides oxybenzoïques que l'oxhydrile en position ortho (ac. salicylique) renforçait l'acidité de l'acide benzoïque, tandis qu'en position méta et para il n'avait qu'une influence très faible (0<sup>Cal</sup>,4 environ), ce qui pourrait permettre de fixer la position de l'oxhydrile par rapport au carboxyle.

Ces résultats sont applicables aux acides dioxybenzoïques; dans l'acide protocatéchique, les deux oxhydriles sont en position méta et para, et leur influence totale sur le carboxyle augmente seulement de 0<sup>Cal</sup>,29 la chaleur de formation du sel, tandis qu'elle aurait dû être de 2 Calories si l'un des oxhydriles phénoliques avait occupé la position ortho.

#### N° 64. — Sur un nouveau mode de préparation des nitrométhanés; par M. V. AUGER.

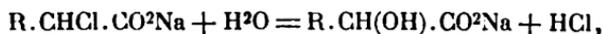
Lorsqu'on fait réagir le chloracétate de potassium sur l'azotite de potassium, en solution aqueuse concentrée, il se produit, lorsqu'on chauffe le mélange, une vive réaction avec dégagement d'acide carbonique, et il distille du nitrométhane :



(Preibisch, *Journ. f. prakt. ch.* (2), t. 8, p. 316).

J'ai voulu voir si cette réaction isolée était susceptible de généralisation et je l'ai d'abord appliquée aux dérivés  $\alpha$  bromés des acides de la série grasse.

Quelles sont les conditions les plus favorables à cette réaction? En opérant avec des solutions diluées, la réaction d'hydrolyse :

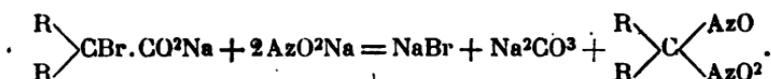


est prédominante, et le rendement en dérivé nitré est presque nul; on parvient à la rendre moins sensible par l'emploi de solutions concentrées et d'un fort excès d'azotite, en général 2 molécules au lieu d'une. Le rendement augmente alors, mais sans dépasser jamais 50 0/0; de plus, avec les acides gras à poids moléculaire élevé, le sel  $\alpha$  bromé se relargue sous l'influence de la solution concentrée de l'azotite, une mousse abondante se produit dès le début de la réaction, qui ne peut être continuée.

En opérant à sec, en présence de 1 mol. d'eau seulement, les

produits réagissent brusquement l'un sur l'autre en produisant une déflagration qui porte la masse au rouge et fond le ballon; il est donc impossible d'annuler l'influence de l'eau en excès. Une autre cause de diminution des rendements est l'instabilité du nitrométhane formé, dans le milieu qui lui donne naissance. En effet, ces dérivés sont attaqués par les solutions alcalines à chaud, et s'ils ne sont pas éliminés par distillation, au moment même de leur formation, ils se détruisent au contact de la solution de carbonate de sodium qui reste dans le ballon. Il est donc nécessaire d'opérer aussi rapidement que possible et de surchauffer légèrement les parois du ballon à distiller pour éviter le reflux du produit formé.

Les acides  $\alpha$  bromés à chaîne normale m'ont ainsi fourni les nitrométhanes correspondant à l'homologue inférieur, par suite de la perte de  $\text{CO}^2$ ; mais si l'on opère avec des acides dans lesquels le brome est placé sur un carbone tertiaire, on n'obtient que le pseudonitrol correspondant, et avec de très faibles rendements. La réaction peut s'exprimer comme suit :



On conçoit facilement que les rendements soient faibles, les pseudonitrols étant très instables à l'état fondu et ne se formant dans cette réaction que vers  $70^\circ$  environ. Il n'a jamais été observé de formation de nitrométhane dans cette réaction.

*Acide  $\alpha$  bromopropionique et azotite de sodium*. — 20 gr. d'acide sont saturés par une solution à 20 0/0 de carbonate de potassium, en présence de phtaléine; on ajoute alors 20 gr. d'azotite de sodium, et le liquide formant environ 100 cc. est introduit dans un ballon à distiller de 250 cc., dont le tube adducteur est soudé très bas pour permettre une rapide distillation. Vers 100 cc. la réaction commence; on éloigne la flamme et continue la distillation après l'apaisement de la première réaction. Lorsqu'il ne passe plus de gouttes huileuses, on décante l'huile distillée, qu'on sèche sur le chlorure de calcium et rectifie. Rendement 50 0/0 de la théorie.

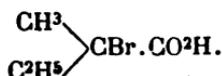
*Acide  $\alpha$ -bromobutyrique normal*. —  $\text{CH}^3 \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO}^2\text{H}$ . — En opérant dans les mêmes conditions que précédemment, on obtient le nitropropane avec 45 0/0 du rendement théorique.

*Acide  $\alpha$ -bromo-isobutyrique*  $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{array} > \text{CBr} \cdot \text{CO}^2\text{H}$ . — Aussitôt qu'on commence à chauffer la solution du sel de sodium avec l'excès d'azotite, on voit se produire une belle coloration bleue. A la dis-

tillation, on voit passer une huile bleue qui se concrète rapidement en se décolorant et qu'il a été facile d'identifier, par le point de fusion, avec le pseudonitrol isopropylique  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{C} < \begin{matrix} \text{AzO} \\ \text{AzO} \end{matrix}$ . Le rendement n'a été que de 18 0/0 de la théorie, et ne s'élève pas si l'on opère en présence d'un courant de vapeur d'eau ou si l'on agite le produit de la réaction, sans distiller, avec de l'éther ou du benzène, pour dissoudre le pseudonitrol formé.

*Acides bromo-isovalériques.* — L'acide qui a servi à la préparation des dérivés bromés était l'acide isovalérique du commerce, provenant de l'oxydation de l'alcool amylique. Il contenait, par conséquent, de l'acide actif. Après bromuration, le mélange des bromoacides s'est pris en masse cristalline; on a essoré à fond les cristaux et fait réagir à part, sur l'azotite, l'acide bromé solide

$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{CH}-\text{CHBr}-\text{CO}^2\text{H}$  et la partie liquide, contenant du



Le premier m'a fourni, en opérant comme d'habitude, le nitro-isobutane; le rendement a été très peu satisfaisant : 20 0/0 seulement.

La portion huileuse des acides bromés soumise à l'action du nitrite, après neutralisation, donne par chauffage un liquide bleu et laisse passer à la distillation une petite quantité de  $\beta$ -butylpseudonitrol  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{C} < \begin{matrix} \text{AzO} \\ \text{AzO} \end{matrix}$ , qui a été identifié par son point de

fusion : 58°. Le rendement a été extrêmement faible : 50/0 environ.

*Acide  $\alpha$ -bromoheptylique*  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)^4\text{CHBr} \cdot \text{CO}^2\text{H}$ . — La solution concentrée du sel de potassium est additionnée de 3 mol. de nitrite de sodium; la solution doit être chauffée dans un ballon de volume quadruple, et l'on éloigne le feu dès que la réaction commence, pour éviter une mousse trop abondante. Le rendement est d'environ 25 0/0. On arrive à l'augmenter jusqu'à 35 0/0, en opérant dans le vide, sous 100 mm. environ, et en faisant passer, pendant la distillation du nitro, un courant de vapeur d'eau. Il est nécessaire de rectifier le produit brut dans le vide, car il s'altère toujours un peu à pression ordinaire. Le nitrohexane ainsi obtenu doit être identique à celui que Worstall a préparé en oxydant l'hexane (*Am. chem. Journ.*, t. 20, p. 202). Le nitrohexane de Worstall bout à 180-183°; le mien à 178-181° (non corr.) et à 78-80° : sous 15 mm. La densité à 0° est 0,953. Le dosage d'azote a fourni :

Az 11, 5 0/0, théorie 10,90. Le liquide restant dans le ballon se sépare en deux couches : la couche supérieure est formée d'oxyheptylate alcalin insoluble dans l'excès d'azotite ; après purification, on peut obtenir, par cristallisation dans la ligroïne, l'acide  $\alpha$ -oxyheptylique, en superbes paillettes nacrées, fusibles à 65°, comme l'indique Ley, et non pas 60°, comme l'a dit Helms.

*Acide  $\alpha$ -bromopalmitique.* — Tous les essais faits avec cet acide ont échoué. D'une part, le sel potassique de cet acide est peu soluble dans l'eau et insoluble dans la solution d'azotite, et d'autre part le nitro dérivé formé doit avoir un point d'ébullition très élevé et être difficile à entraîner à la vapeur d'eau. D'ailleurs, une mousse abondante se produit aussitôt qu'on chauffe et fait déborder le liquide, quel que soit le volume du ballon employé.

J'ai l'intention d'essayer l'action de l'azotite de sodium sur les sels d'acides bromés en  $\beta$  ou  $\gamma$ , pour voir si, d'une part, l'échange de Br contre  $AzO^2$  se produira, et, d'autre part, si le produit nitré obtenu gardera son groupe  $CO^2H$ , au lieu de perdre  $CO^2$ .

(Travail fait au laboratoire de 3<sup>e</sup> année de l'Enseignement pratique de chimie appliquée.)

### N° 65. — Sur l'oxyde du diphénylméthanol ; par M. V. AUGER.

L'éther oxyde du diphénylméthanol 
$$\begin{array}{c} (C^6H^5)^2=CH \\ >O \\ (C^6H^5)^2=CH \end{array}$$
 a été obtenu

d'abord par Linnemann (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 133, p. 6) en soumettant le benzhydrol à une longue ébullition. Plus tard Zagumeny l'obtient en chauffant le benzhydrol à 180° avec l'acide sulfurique au 1/5°. Enfin Friedel et Balsohn, en soumettant le diphénylbromométhane à l'action de l'eau bouillante, obtinrent un mélange de benzhydrol et de son éther oxyde.

Les choses restèrent en l'état jusqu'en 1879. A cette époque Thörner et Zincke firent paraître un important travail sur la benzopinacone et démontrèrent, entre autres choses, que celle-ci chauffée à son point de fusion, se décompose quantitativement en benzophénone et benzhydrol. Puis, étudiant de plus près cette réaction, ils s'aperçurent que, lorsqu'on décompose d'assez fortes quantités de benzopinacone, il se dégage des bulles de vapeur d'eau, provenant évidemment d'une déshydratation du produit, et ils isolèrent une troisième substance formée dans cette scission : c'était l'oxyde du benzhydrol. Sa réaction de formation semble très simple puis-