Nitrones et nitrènes

Autor(en): **Staudinger, H. / Miescher, K.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences physiques et naturelles**

Band (Jahr): **44 (1917)**

PDF erstellt am: **25.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-743250

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

mique semblable à celle de la houille : carbone, 80 à 87 % ; pouvoir calorifique, 7,900 à 8,750 calories. Ce charbon trouvé à Boltigen présente un intérêt tout spécial, il ne donne aucune des réactions du lignite; il s'agit là d'une houille grasse, riche en soufre.

Le carbonifère du Valais renferme des variétés d'anthracite tout à fait anormales, riches en carbone, presque sans hydrogène, la teneur en oxygène est, par contre, celle de l'anthracite normal. Le pouvoir calorifique n'est dans aucun cas supérieur à 8000 calories. Elles contiennent presque sans exception de la cendre en grande quantité, celle-ci est répartie très finement dans le matériel. Elles ont souvent l'aspect extérieur du graphite, conduisent comme lui le courant électrique; par contre, leurs réactions chimiques sont tout à fait différentes de celles du graphite. Comme le prouvent mes recherches sur la nature du carbone graphique, les connaissances acquises dans ce domaine sont encore très imparfaites.

H. Staudinger (Zurich), en collaboration avec K. Miescher.— *Nitrones et nitrènes.*

Pfeiffer désigne sous le nom de nitrones des corps de la formule suivante :

$$\begin{matrix} R \\ R_2 \end{matrix} \rangle\!\!\rangle NO \; .$$

Angeli, en reiation avec ses travaux sur les combinaisons *azoxy*, avait déjà proposé autrefois des formules analogues pour les éthers azotés des oximes. Ces corps, comme l'ont démontré les expériences de K. Miescher, sont facilement accessibles par l'action de combinaisons diazoïques aliphatico-aromatiques sur les corps nitrosés. C'est ainsi qu'il a été obtenu, à partir du phényldiazométhane et du nitrosobenzène, un corps identique au produit de la réaction de l'aldéhyde benzoïque sur la phénylhydroxylamime.

$$C_6H_5CHN_2 + C_6H_5N = O \rightarrow C_6H_5CH = \underset{\underset{O}{\|}}{N}\, C_6H_5$$

Une preuve que ces corps revêtent la formule des nitrones résulte du fait qu'ils peuvent se combiner à 1 et 2 molécules de diphénylcétènes, c'est-à-dire qu'ils contiennent 2 doubles liaisons.

Les produits résultant de la réaction de nitrones et d'une molécule de diphénylcétène ont les mêmes propriétés que les β-lactones ; sous l'influence de la chaleur, ils perdent de l'anhydride car-

*

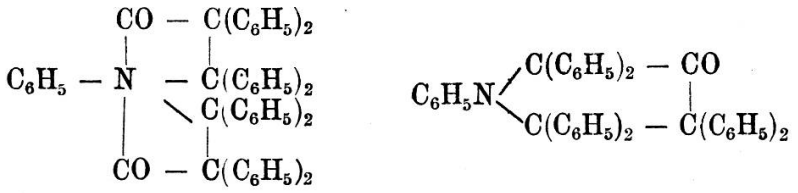
bonique et donnent de nouveaux corps, désignés sous le nom de *nitrènes*.

Les nitrènes et les nitrones sont aux corps nitreux comme les allènes et les cétènes à l'anhydride carbonique :

C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5
$O = N = O$	$(C_6H_5)_2\,C = N = O$	$(C_5H_5)_2\,C = N = C\,(C_6H_5)_2$
corps nitreux	nitrones	nitrènes
$O = C = O$	$(C_6H_5)_2\,C = C = O$	$(C_6H_5)_2\,C = C = C\,(C_6H_5)_2$
anhydride carbon.	cétènes	allènes

Il n'est pas possible de s'étendre ici davantage sur les réactions des nitrones et des nitrènes; signalons pourtant que les nitrones, comme les cétènes, sont plus fortement colorés et plus actifs que les autres composés.

Le but principal de ce travail était de savoir si les nitrènes peuvent aussi se combiner à 2 molécules de diphénylcétène ; il en résulterait des corps dont l'atome d'azote serait lié par ses 5 valences à l'atome de carbone, corps qui, d'après les théories de Werner, ne peuvent exister (Formule I). On ne put, en effet, les obtenir ; les nitrènes ne se combinent qu'à 1 molécule de diphénylcétène (Formule II).



I II

Ph.-A. Guye et Moles (Genève). — *Nouvelles recherches sur l'anomalie de Hinrichs.*

Les auteurs ont étudié une vingtaine de séries de déterminations récentes de poids atomiques par les méthodes classiques et ont constaté que ces déterminations présentent l'anomalie de Hinrichs à des degrés plus ou moins accentués ; l'amplitude de l'anomalie est en moyenne de l'ordre de 1/20,000. Par contre, les déterminations chimiques et physico-chimiques modernes, toutes caractérisées par des pesées dans le vide, ne présentent pas cette anomalie. Les auteurs, en concluent que celle-ci est due aux phénomènes de condensation superficielle qui se produisent sur les corps solides pesés dans l'air : les surfaces métalliques se recouvrent d'une mince pellicule aqueuse; les substances en poudre condensent de l'air.