

Essais de préparation de corps à chaîne fermée analogues aux indazols au moyen des o-anisidines nitrées et bromonitrées

Autor(en): **Nœlting, E. / Steimle, F.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **41 (1916)**

PDF erstellt am: **14.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-742634>

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.

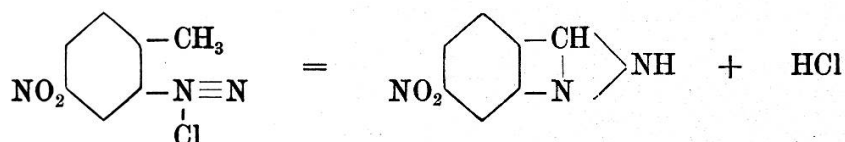
ESSAIS DE PRÉPARATION
DE
CORPS A CHAÎNE FERMÉE
ANALOGUES AUX INDAZOLS

AU MOYEN DES O-ANISIDINES NITRÉES ET BROMONITRÉES

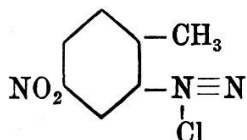
PAR

E. NÖLTING et **F. STEIMLE**

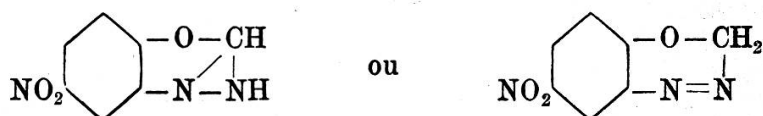
On sait que par élimination des éléments de l'acide ou de l'eau, les sels diazoïques et les diazo libres des orthotoluidines substituées, forment des dérivés à chaîne fermée, les indazols, par exemple :



Il ne paraissait pas improbable qu'on pût obtenir des dérivés analogues, contenant dans la chaîne un atome d'oxygène de plus, en employant des dérivés diazoïques des orthoanisidines substituées. Par exemple le diazo de la nitro-ortho-anisidine



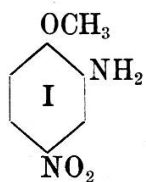
aurait pu donner :



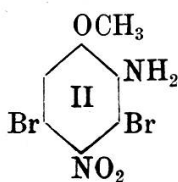
D'autre part le diazoamino de l'orthotoluidine et surtout ceux des orthotoluidines nitrées donnant des indazols, quand on les chauffe avec l'anhydride acétique, une réaction analogue ne paraissait pas exclue avec les orthoanisidines correspondantes

Prenant pour point de départ ces idées, nous avons institué une série d'expériences, qui, il est vrai, n'ont pas conduit aux résultats désirés, mais dans le cours desquelles nous avons eu l'occasion d'observer quelques réactions qui ne manquent pas d'un certain intérêt.

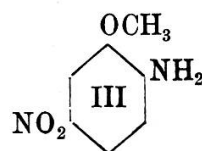
Nous avons étudié la décomposition des dérivés diazoïques des amines suivantes :



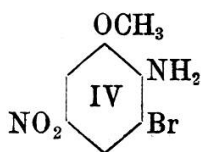
P. de f. 116-117°



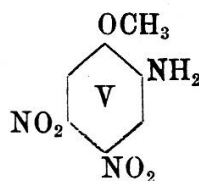
P. de f. 102°



P. de f. 139-140°

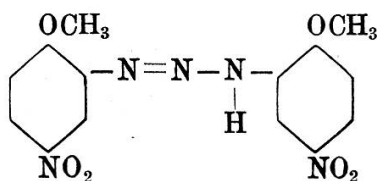


P. de f. 140-141°

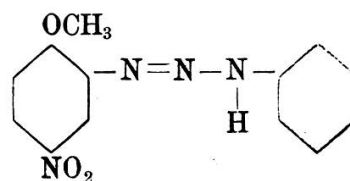


P. de f. 187-188°

et des deux diazoamino



P. de f. 205°



P. de . 123°

Dans le cas d'une décomposition normale en phénols, la quantité d'azote dégagée doit correspondre à deux atomes, tandis que, s'il se forme des dérivés à chaîne fermée, la quantité d'azote est moindre ou même nulle, suivant la proportion du dérivé cyclique obtenu. La mesure de l'azote mis en liberté permet donc de suivre la réaction, tout comme cela se fait dans l'étude de la formation des dérivés indazoliques.

Parmi les cinq bases, les deux bromonitrées II et IV n'avaient pas encore été décrites; il en est de même des deux dérivés diazoamino.

Voici en peu de mots le mode de formation et les propriétés de ces corps.

Dibromo-nitro-ortho-anisidine $C_6H_3(OCH_3)(NH_2)(NO_2)Br$
1. 2. 4. 3. 5. — 20 gr. de $C_6H_3(OCH_3)(NH_2)(NO_2)$ 1. 2. 4. sont dissous dans 100 cm³ d'acide acétique glacial et additionnés, à la température ordinaire, de 40 gr. de brome dissous dans 50 cm³ d'acide acétique. Après quelques temps on verse dans l'eau, on enlève le brome en excès, s'il en reste, par un peu de bisulfite, on filtre et cristallise de l'alcool bouillant. Feuilletés orangés, fusibles à 102°, très peu solubles dans l'eau, facilement dans l'alcool. Le rendement est presque quantitatif.

Analyses :

0.2046 gr. donnent 0.1921 gr. CO₂ et 0.0387 gr. H₂O
0.2402 gr. » 0.276 gr. AgBr

Théorie pour $C_7H_6N_2Br_2$:

C = 25.76 %
H = 1.84
Br = 49.08

Expérience :

C = 25.61 %
H = 2.1
Br = 48.91

Le dérivé acétylique se prépare en dissolvant 2 gr. de base dans 30 cm³ d'acide acétique glacial, ajoutant 10 cm³ d'anhydride acétique et chauffant environ 10 minutes. Aiguilles jaunâtres, fusibles à 182° presque insolubles dans l'eau, facilement solubles dans l'alcool.

Analyses :

0.2395 gr. donnent 0.2557 gr. CO₂ et 0.0517 gr. H₂O
0.1866 gr. » 13.2 cc. N à 21° et 742 mm.)

Théorie pour $C_7H_6N_2O_2Br_2$:

C = 29.35 %
H = 2.16
N = 7.61

Expérience :

C = 29.12 %
H = 2.40
N = 7.81

Monobromonitro-orthoanisidine $C_6H_2(OCH_3)(NH_2)(NO_2)Br$
1. 2. 5. 3. — 20 gr. de nitroanisidine 1. 2. 5 sont dissous à chaud dans 100 cm³ d'acide acétique cristallisable. Après refroidissement, pendant lequel une partie de la base cristallise

comme acétate, on ajoute 20 gr. de brome dissous dans 50 cm³ d'acide acétique en une seule fois.

Tout se dissout d'abord, mais au bout de peu de temps le liquide se prend en une masse cristalline qui est le bromhydrate de la base bromée. On filtre à la trompe, on lave avec de l'eau additionnée de bisulfite de soude, qui provoque la dissociation du bromhydrate et enlève les traces de brome en excès. La base est ensuite cristallisée dans l'alcool, dont elle se sépare sous forme de cristaux jaunes, fusibles à 140-141°.

Analyses :

0.1830 gr.	donnent	19.0 cc. N	à 15° et 738 mm.
0.2036 gr.	»	20.8 cc. N	à 14° et 740 mm.
0.3124 gr.	»	0.2373 gr.	AgBr
0.2718 gr.	»	0.2070 gr.	AgBr

Théorie pour C₇H₇N₂O₃Br :

N = 11.34 %

Br = 32.39

Expérience :

N = 11.73 % 11.64 %

Br = 32.32 32.41

Le dérivé acétylique s'obtient en dissolvant 2 gr. de la base à chaud dans la moindre quantité possible d'acide acétique cristallisable, ajoutant 10 cm³ d'anhydride acétique et chauffant une demi-heure. On verse dans l'eau et cristallise de l'acide acétique ou de l'alcool. Aiguilles blanches, fusibles à 204-205°, très peu solubles dans l'eau bouillante, facilement solubles dans l'alcool et l'acide acétique.

Analyses :

0.2148 gr.	donnent	0.2946 gr. CO ₂	et 0.0655 gr. H ₂ O
0.1443 gr.	»	12.2 cc. N	à 18° et 740 mm.

Théorie pour C₈H₈O₄N₂Br :

C = 37.37 %

H = 3.11

N = 9.69

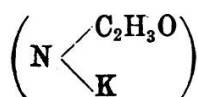
Expérience :

C = 37.40 %

H = 3.39

H = 9.46

Si à la solution aqueuse, ou mieux alcoolique, de ce dérivé acétylique on ajoute une goutte de potasse caustique, elle se colore en jaune intense, évidemment par suite de la formation d'un sel alcalin contenant le métal uni à l'azote



Les acides décolorent la solution. Le dérivé dibromé de la nitro-acétoanisidine 1. 2. 4. montre cette même réaction, mais à un degré beaucoup plus faible.

DÉCOMPOSITION DES DIAZOÏQUES DES ANISIDINES NITRÉES
ET BROMONITRÉES

Nitroanisidine $C_6H_3(OCH_3)(NH_2)(NO_2)$ 1. 2. 4.

1° *Décomposition du diazo en solution sulfurique diluée à chaud.* — On obtient une quantité d'azote équivalente à 69 % de la théorie; si l'on ajoute du sulfate de cuivre le rendement est même de 87 %. Si l'on filtre à chaud du produit insoluble, la solution abandonne par refroidissement de fins cristaux brunâtres, identiques avec ceux que nous décrirons tout à l'heure.

2° *Décomposition en solution sulfurique diluée à froid.* — Il n'y a pas de dégagement d'azote, mais il se forme un corps cristallisé brun, qui se dépose très lentement. Même après deux mois la solution filtrée de ce corps montre encore la réaction des diazos.

Voici un exemple du mode opératoire: 10 gr. de nitroanisidine sont dissous dans 15 cm³ d'acide sulfurique concentré et 100 cm³ d'eau. Après refroidissement à 0° on ajoute, en une fois, 4 gr. 3 de nitrite de soude, dissous dans 20 cm³ d'eau, et on agite quelque temps à la turbine. On détruit ensuite le léger excès d'acide nitreux au moyen d'un peu d'urée et on laisse reposer à la température ordinaire. Il se sépare peu à peu des cristaux bruns-rouges; on les filtre, et on les lave à l'eau distillée, puis avec un peu d'alcool bouillant. En employant une plus grande quantité d'alcool, ils se dissolvent et cristallisent par refroidissement. Le même corps s'obtient aussi, ainsi que nous l'avons mentionné plus haut, en chauffant la solution diazoïque, filtrant du précipité formé et laissant refroidir.

Le nouveau corps est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante, soluble dans l'alcool.

Lorsqu'on le chauffe il explose à 118°. Chauffé avec une solution chlorhydrique de chlorure cuivreux il dégage de l'azote; il copule avec les phénols et les amines en donnant des matières colorantes; en un mot il montre tous les caractères d'un dérivé diazoïque.

Analyses :

0.1892 gr.	donnent	0.3039 gr. CO ₂	et	0.0342 gr. H ₂ O
0.2136 gr.	»	0.3421 gr. CO ₂	et	0.0400 gr. H ₂ O
0.1821 gr.	»	41.2 cc. N	à 18° et	740 mm.
0.1583 gr.	»	35.3 cc. N	à 16° et	742 mm.

Ces analyses conduisent à la la formule C₆H₃N₃O₃.

Théorie pour C₆H₃N₃O₃ :

C = 43.63 %

H = 1.82

N = 25.45

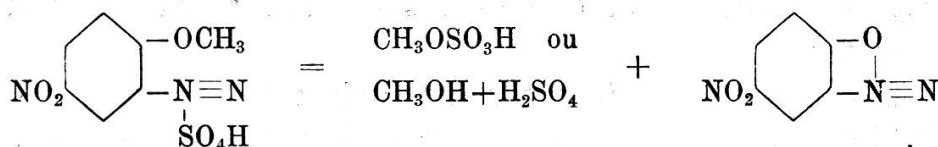
Expérience :

C = 43.77 43.68 %

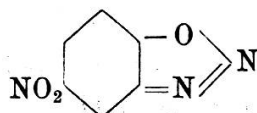
H = 2.01 2.08

N = 25.31 25.23

La composition et toutes les propriétés correspondent bien à celles d'un diazonitrophénol qui se serait formé au moyen du diazo de la nitro-anisidine, par élimination du groupe méthyle et des éléments de l'acide.

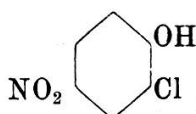


ou plutôt



Un diazonitrophénol de cette constitution a déjà été préparé par P. Griess au moyen du nitroaminophénol. Par une comparaison de notre substance avec celle préparée par la méthode de Griess, nous nous sommes convaincus de leur complète identité.

En traitant notre diazodérivé par la chlorure cuivreux en solution chlorhydrique, nous avons obtenu le chloronitrophénol



fusible à 110°. Le chloranisol correspondant obtenu avec le diazo de la nitroanisidine immédiatement après sa préparation fond à 85°. Du moment que le diazo formé était celui du nitoaminophénol on devait pouvoir décèler dans le liquide, du sein duquel il s'était séparé, la présence d'alcool méthylique. C'est en effet ce qui a lieu. En distillant une telle solution, on peut constater facilement la présence de l'alcool méthylique dans les premières parties du distillat. Par copulation de notre diazo avec l'acide β -naphtolsulfonique Schaeffer 2. 6., on obtient un colorant brun rougeâtre terne, qui par traitement ou bichromate de potasse passe au noir brunâtre. C'est comme on le sait une réaction caractéristique des colorants dérivés des ortho-aminophénols. Le diazonitrophénol de Griess fournit un produit identique, tandis qu'avec la nitroanisidine diazotée on obtient un beau rouge bleuâtre qui ne change pas par un chromatage de peu de durée. Par un traitement prolongé il y a pourtant aussi modification de la nuance, le groupe méthyle étant sans doute partiellement éliminé.

3° *Diazotation de la nitroanisidine en solution acétique.* — Avec l'acide acétique cristallisable seul on n'arrive pas à un diazo; il se sépare toujours le diazoamino.

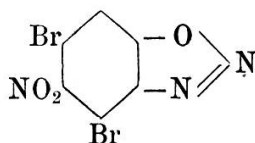
Si l'on diazote en solution acétique, en présence d'acide sulfurique, et qu'on chauffe la solution diazoïque ainsi obtenue, il se dégage presque la totalité de l'azote (96 pour 100 dans une expérience faite quantitativement). Si on laisse reposer la solution à froid elle ne s'altère pas; il ne se sépare pas le corps rouge mentionné ci-dessus et si l'on ajoute de l'éther, il se sépare un sel blanc qui est le sulfate de la diazonitroanisidine.

Dibromonitroanisidine $C_6H(OCH_3)(NH_2)(NO_2)Br_2$ 1.2.4.3.5.

Eu égard à ses propriétés très peu basiques, ce corps se diazote difficilement. Le mieux est de dissoudre dans l'acide sulfurique concentré, de verser sur de la glace et d'ajouter ensuite le nitrite. En général il reste de la base non dissoute. On filtre et laisse reposer à la température ordinaire; il ne se dégage pas d'azote et il se sépare peu à peu des aiguilles orangées.

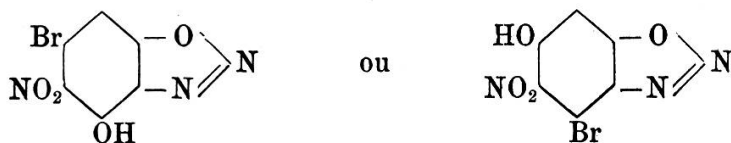
La diazotation en solution d'acide acétique cristallisable s'effectue nettement sans qu'il se sépare du diazoamino; si l'on chauffe la solution, l'azote se dégage quantitativement.

Si, par contre, on laisse la solution en repos à froid il se sépare au bout de 10 minutes environ des cristaux orangés, identiques avec ceux qui étaient obtenus au moyen de la solution sulfurique. Le corps ainsi formé fond à 189° et détone quelques degrés au-dessus de cette température, mais moins violemment que le dérivé non bromé. Il montre en général toutes les réactions des diazoïques, de sorte que nous supposons d'abord qu'il devait être



c'est-à-dire le dérivé dibromé du diazonitrophénol décrit ci-dessus.

L'analyse nous montra toutefois que cette supposition était erronée, car le dosage du brome ne donna que 28.79 %, tandis qu'un corps de la formule $C_6HBr_2N_3O_3$ aurait dû en donner 49.53. Il y a donc eu, lors de la formation de corps, élimination d'une importante proportion de brome. On sait, d'après les travaux d'Orton, Bamberger et Kraus, Noelting et Battagay et de bien d'autres chimistes, que fréquemment dans les diazo halogénés, l'halogène est remplacé par l'hydroxyle. Il paraissait donc probable que le corps en question fût le dérivé



mais le dosage de brome et le dosage d'azote ne correspondaient pas non plus à cette formule, qui exige 32.79 % de brome et 17.21 % d'azote, tandis que la quantité d'azote trouvée était de 15.49 et celle de brome 28.29, ainsi que nous l'avons dit ci-dessus.

Par contre les chiffres trouvés concordent très bien avec la formule d'un monoxydiazoanisole $C_7H_4O_4BrN_3$.

Analyses :

0.3142 gr. donnent 0.2126 gr. AgBr
 0.2284 gr. » 31.8 cc. N à 17° et 733 mm.

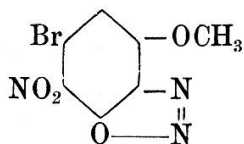
Théorie pour $C_7H_6O_2BrN_2$:

Br = 29.17 %
 N = 15.36

Expérience :

Br = 28.79 %
 N = 15.49

On ne peut pas savoir d'avance si c'est le brome en ortho vis-à-vis du groupe diazoïque, qui est éliminé ou celui en para, mais la première hypothèse est de beaucoup la plus probable. D'une part, les éliminations d'halogène observées jusqu'à présent ont toujours eu lieu en ortho et, d'autre part, notre bromonitrométhorydiazophénol copulé avec l'acide β -naphtholsulfonique Schaeffer donne un colorant chromatable. Nous nous croyons par conséquent autorisés à lui attribuer la formule



Il est remarquable que dans ce cas le groupe méthoxyle soit resté intact.

Nitroanisidine $C_6H_3(OCH_3)(NH_2)(NO_2)$ 1. 2. 5.

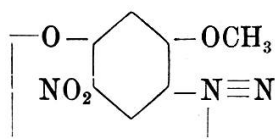
En chauffant le diazo de cette nitroanisidine en solution sulfurique diluée, M. Freyss avait obtenu le nitrogaiacol avec un rendement excellent. Par un essai quantitatif nous avons constaté qu'il s'élimine 90 % de la quantité théorique d'azote à l'ébullition. Si l'on abandonne la solution diazoïque à froid il se dégage également de l'azote et il se sépare un corps brun, probablement un oxyazo formé par l'action de diazo inaltéré par le nitrogaiacol, que nous n'avons pas examiné en détail.

En traitant la nitroanisidine, en solution d'acide acétique cristallisable, par une molécule de nitrite, il se forme nettement le diazo, sans aucune séparation de diazoamino. Si l'on chauffe cette solution, elle laisse dégager son azote quantitativement.

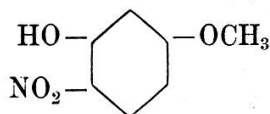
La monobromonitroanisidine diazotée en solution sulfurique

ou acétique abandonne à chaud tout son azote. A froid le dérivé diazoïque semble se conserver très longtemps (dans le cas de la solution acétique, jusqu'à trois mois) sans altération.

La dinitroanisidine $C_6H_2(OCH_3)(NH_2)(NO_2)_2$. 1. 2. 4. 5. a été diazotée en solution sulfurique par M. Freyss⁽¹⁾ en solution acétique par MM. Meldola et Wechsler, puis par MM. Meldola et Eyre. Dans les deux cas le groupe NO_2 en 5, c'est-à-dire celui qui se trouve en para vis-à-vis du groupe diazonium, est éliminé et remplacé par OH ; il s'est formé le diazophénol



La preuve que c'est le nitro en 5 et non celui en 4 qui est éliminé a été apportée par la transformation du diazo en nitromonométhylrésorcine



par l'action de l'alcool absolu en présence de potasse.

Sans avoir connaissance des travaux de M. Meldola nous avons de notre côté étudié la réaction du nitrite sur une solution acétique de la dinitroanisidine et nous avons effectué une analyse complète du corps qui se forme.

On le prépare aisément de la manière suivante : 5 gr. de base sont dissous dans 30 à 40 cm³ d'acide acétique cristallisable à chaud. Par refroidissement il se sépare de nouveau une bouillie de cristaux ; en ajoutant maintenant en une fois 1 gr. 6 de nitrite de soude, dissous dans peu d'eau, tout se redissout d'abord, puis au bout de quelque temps une nouvelle séparation de cristaux a lieu, en même temps qu'il se dégage des vapeurs rouges. On filtre ces cristaux, on les lave avec un peu d'eau distillée et on les sèche. Ils sont alors déjà chimiquement purs, ainsi que l'analyse en fait foi.

¹ *Centralblatt*, 1901, II, 96 et 583.

Analyses :

0.1970 gr.	donnent	0.3119 gr. CO ₂	et	0.0475 gr. H ₂ O
0.2427 gr.	»	0.3827 gr. CO ₂	et	0.0594 gr. H ₂ O
0.1564 gr.	»	29.6 cc. N à 19°	et	746 mm.
0.1480 gr.	»	28 cc. N à 16°	et	744 mm.

Théorie pour C₇H₇N₃O₄ :

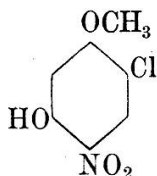
C = 43.07 %
H = 2.56
N = 21.53

Expérience :

C = 43.18	43.01 %
H = 2.69	2.72
N = 21.23	21.12

En traitant leur diazo par l'acide iodhydrique, MM. Meldola et Eyre ont obtenu l'éther méthylique de la nitroiodorésorcine.

Par l'action d'une solution chlorhydrique du chlorure cuivreux nous avons, de notre côté, préparé le dérivé chloré



Ce corps cristallise de l'alcool dilué en aiguilles blanches, légèrement jaunâtres et fond à 93°. Il est assez soluble dans l'eau bouillante, très facilement dans l'alcool et l'acide acétique. Il distille facilement avec la vapeur d'eau. Le sel de potassium est rouge orange, le sel de sodium jaune orange.

Analyses :

0.2176 gr.	donnent	0.3296 gr. CO ₂	et	0.0626 gr. H ₂ O
0.3468 gr.	»	0.2406 AgCl		

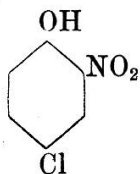
Théorie pour C₇H₆O₄NCl :

C = 41.28 %
H = 2.95
Cl = 17.43

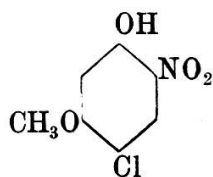
Expérience :

C = 41.33 %
H = 3.19
Cl = 17.17

Il est assez remarquable que ce corps qui est un dérivé de l'orthonitrophénol n'est pas jaune comme celui-ci, mais presque blanc, tandis que le para chloro-orthonitrophénol



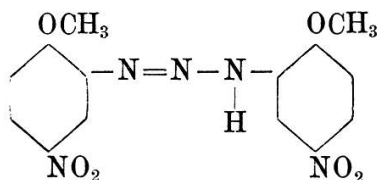
dont notre corps



ne se distingue que par un méthoxyle en plus, est décrit comme cristallisant en aiguilles jaunes, le groupe OCH_2 , qui est pourtant en général auxochrome abaisse ici la teinte.

*Dérivé diazoaminé de la nitroanisidine $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)$
(NH_2)(NO_2) 1. 2. 4.*

Diazonitroanisol-nitroaniside.



On dissout 5 gr. de nitroanisidine dans 100 cm^3 d'acide acétique cristallisable, à chaud, et on ajoute, après refroidissement, à la température ordinaire, 1 gr. de nitrite de soude dissoute dans très peu d'eau. Le dérivé diazoaminé commence à se séparer de suite sous forme d'une masse jaune. Au bout de quelque temps on filtre, on sèche le précipité et on le cristallise d'un mélange d'alcool et de chloroforme. On l'obtient sous forme de petits prismes microscopiques jaunes, fusibles à 205° , avec décomposition. Il est très peu soluble dans l'alcool, moins difficilement dans le chloroforme, facilement dans la nitrobenzine.

Avec les alcalis alcooliques il fournit des sels colorés en rouge brun qui sont dissociés par l'eau.

Analyses :

0.1786 gr. donnent 0.3179 gr. CO_2 et 0.0618 gr. H_2O

0.2133 gr. > 38.5 cc. N à 17° et 740 mm.

0.1642 gr. > 29.2 cc. N à 15° et 744 mm.

Théorie pour $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3$:

C = 48.41 %

H = 3.75

N = 20.17

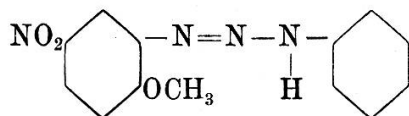
Expérience :

C = 48.54 %

H = 3.84

N = 20.29

*Dérivé diazoaminé mixte de la nitroanisidine 1. 2. 4.
et de l'aniline, diazonitranisol-anilide*



On dissout 10 gr. de nitroanisidine dans 40 gr. d'acide sulfurique concentré, en chauffant légèrement. Après refroidissement, on verse sur de la glace et on amène le volume à 200 cm³. On ajoute alors en une fois 4 gr. 2 de nitrite de soude dissous dans 20 cm³ d'eau et on agite environ 10 minutes à la turbine. On ajoute ensuite un peu durée pour détruire l'excès d'acide nitreux, on introduit dans la solution fortement acide 115 gr. d'acétate de soude et l'on filtre. Le filtrat est ensuite additionné de 5 gr. 5 d'aniline dissous dans l'acide acétique dilué. Le corps diazoaminé se sépare peu à peu sous forme de précipité orange. Au bout de deux heures on le filtre, on lave jusqu'à disparition de réaction acide, on sèche et on cristallise de l'alcool bouillant, dans lequel il se dissout facilement. On obtient ainsi de belles aiguilles orangées, fusibles à 123°.

Analyses :

0.1967 gr. donnent 0.4145 gr. CO₂ et 0.0798 gr. H₂O
0.1964 gr. » 0.4142 gr. CO₂ et 0.0797 gr. H₂O

Théorie pour C₁₃H₁₂N₂O₃ :

C = 57.35 %
H = 4.41

Expérience :

C = 57.48 57.52 %
H = 4.59 4.51

Ce diazoamino donne également en solution alcoolique un sel alcalin rouge-brun dissociable par l'eau.

En chauffant les deux dérivés diazoaminés avec un grand excès d'anhydride acétique (au moins 100 à 150 parties) tout l'azote se dégage, ainsi que nous nous en sommes convaincus par des essais quantitatifs. Il n'y a donc ici non plus formation d'aucun dérivé à chaîne azotée fermée.