

# Chimie

Autor(en): **[s.n.]**

Objekttyp: **AssociationNews**

Zeitschrift: **Verhandlungen der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft = Actes de la Société Helvétique des Sciences Naturelles = Atti della Società Elvetica di Scienze Naturali**

Band (Jahr): **79 (1896)**

PDF erstellt am: **17.07.2024**

## **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.

**Chimie.**

*Président* : M. le prof. J. WISLICENUS, à Leipzig.

*Secrétaire* : M. le Dr F. FEIST, à Zurich.

A. Hantzsch. Isomérisation des composés azotés et oxygénés. — R. Meyer. Phtaléines de l'orcine. — Le même. Ethers phtaliques et tétrachlorophtaliques. — Le même. Action de l'oxalate d'éthyle sur les amines aromatiques. — H. Goldschmidt. Formation des éthers organiques. — E. Drechsel. Constitution de la lysine. — A. Pictet. Constitution de la nicotine. — T. Sandmeyer. Colorants sulfonés de la série du triphénylméthane. — E. Bosshardt. Extraction du sel par le froid. — E. Nœlting. Dérivés indazoliques. — Le même. Nouveau mode de formation du diazométhane. — R. Thomas-Mamert. Acides crotonique et isocrotonique. — Le même. Stéréoisomérisation des dérivés aminofumariques et aminomaléiques. — Haller. Constitution de l'acide camphorique. — Le même. Vert phtalique. — Guntz. Propriétés du lithium. — S. de Kostanecki. Classification des colorants organiques. — A. Werner. Bases cobaltiaques.

M. le prof. A. HANTZSCH, de Würzburg, expose ses idées sur l'*isomérisation de certains composés azotés et oxygénés*.

Les nitroéthers existent, comme cela a été constaté en premier lieu chez le phénylnitrométhane, sous les deux formes isomériques suivantes, susceptibles de se transformer facilement l'une dans l'autre :

1.  $R-CH_2-NO_2$ . *Dérivés nitrés*, indifférents, stables à l'état libre.

2.  $R-CH-N-OH$ . *Dérivés isonitrés*, doués de propriétés acides, stables en solution alcaline, mais instables à l'état libre.

Ces deux types de composés, qui renferment le groupement C—N, se comportent d'une manière tout à fait semblable aux deux types isomériques analogues caractérisés par le groupement C—C :

1.  $R-CH_2-CO-R'$ . *Cétones*, indifférentes.
2.  $R-CH=COH-R'$ . *Enols*, à propriétés acides.

On doit en conclure que les dérivés du méthane ne sont pas transformés directement en corps acides par l'introduction de groupes oxygénés négatifs, mais que ce n'est qu'après transposition du produit primordial en sa forme hydroxylée que le caractère acide apparaît ; les sels de ces composés ne renferment donc pas le métal lié à l'azote, mais à l'oxygène.

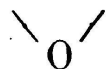
Il en sera de même pour les dérivés de l'ammoniaque que l'on appelle les nitrosamines et les nitramines primaires. On ne considère plus aujourd'hui les corps de la formule  $RN_2OH$  ( $RN_2OM$ ) comme de véritables *nitrosamines primaires*,  $R-NH-NO$  ( $R-NM-NO$ ), mais comme des *hydrates diazoïques*,  $R-N=N-OH$  ( $R-N=N-OM$ ).

Il est aussi extrêmement probable que les composés de la formule  $RN_2O_2H$  ne sont pas de véritables *nitramines primaires*,  $R-NH-NO_2$ , mais bien des *hydrates diazoxiques*,  $R-N=N-OH$ . Leurs sels renferment l'élément

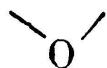


métallique lié à l'oxygène et non à l'azote ; cela résulte de leur comparaison avec les nitroéthanes.

L'*acide diazobenzénique*,  $C_6H_5-N_2O_2H$ , est à tous les égards l'analogue de l'isophénylnitrométhane,  $C_6H_5-CH-N-OH$ , et non celui du phénylnitrométhane,

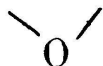


$C_6H_5-CH_2-NO_2$  ; c'est de l'isophénylnitrométhane dans lequel le groupe  $CH$  est remplacé par un atome d'azote, et sa constitution doit être exprimée par la formule  $C_6H_5-N-N-OH$ .

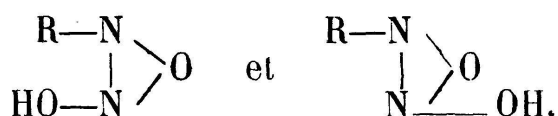


Les vraies nitramines ne peuvent vraisemblablement pas être isolées ; l'isomérisie de structure, déjà si difficile à constater chez les nitrocarbures, semble disparaître complètement lorsque le groupe CH est remplacé par l'azote.

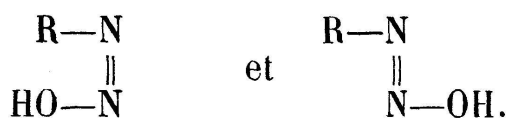
Il n'en existe pas moins, comme on le sait, une série de dérivés qui sont isomériques avec les nitramines ; ce sont ceux que l'on a appelés les *isonitramines*, et que l'on a envisagés jusqu'à ce jour comme des nitrosohydroxylamines, R—NOH—NO. D'après mes recherches, il faut admettre, dans ces deux séries des nitramines et des isonitramines, l'identité de structure, suivant la formule R—N—N—OH ; ce qui les distingue, c'est une isomérisie



stéréochimique, que l'on peut représenter par les deux schémas suivants :

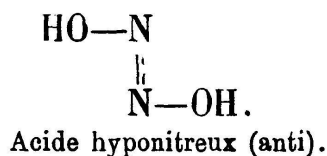
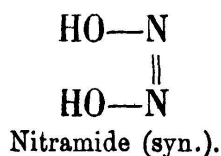


Il y a donc entre elles une relation semblable à celle qui existe entre les deux séries isomériques des hydrates diazoïques :



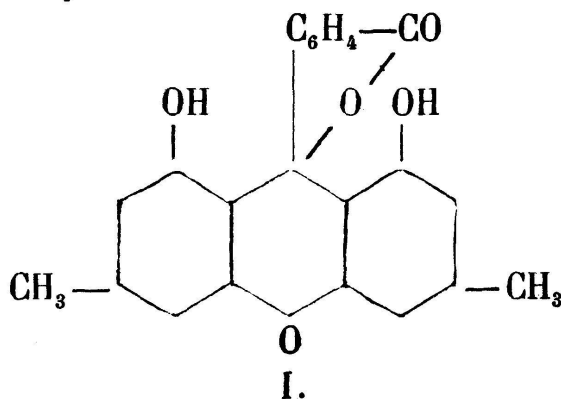
Enfin il existe deux composés inorganiques de la formule  $\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_2$ , pour lesquels on a admis l'isomérisie de structure ; ce sont la *nitramide* de M. Thiele,  $\text{NO}_2\text{—NH}_2$ , et l'*acide hyponitrique*,  $\text{HO—N} = \text{N—OH}$ .

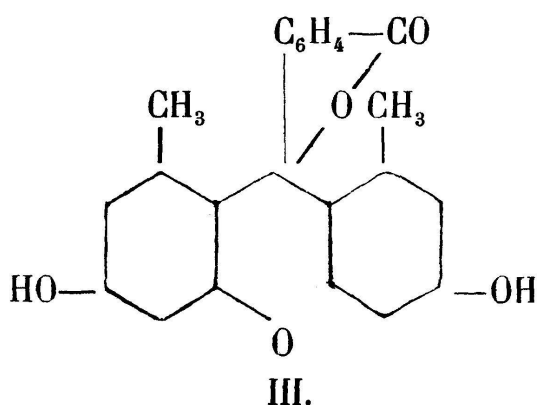
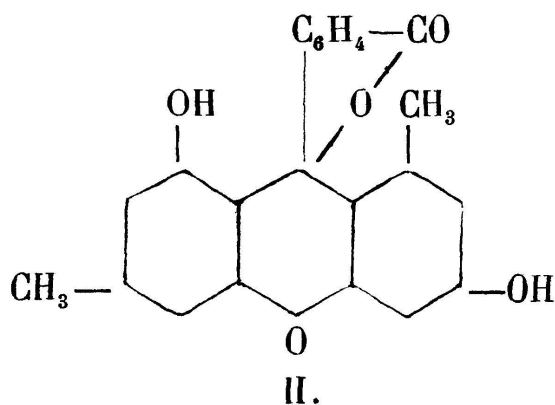
L'étude comparative que j'ai faite de ces deux composés me porte à les regarder comme possédant également une structure identique ; ils constituent tous deux des hydrates du protoxyde d'azote ou des dihydrates diazoïques. Leur isomérisie est d'ordre stéréochimique :



Dans l'état actuel de nos connaissances, on doit admettre qu'il n'existe pas, chez les composés inorganiques, une isomérisie de structure proprement dite, résultant d'une différence dans le mode de liaison des atomes ; les divergences que l'on peut observer entre des corps de même composition doivent être expliquées par les positions différentes qu'occupent dans l'espace des groupes d'atomes de structure identique, c'est-à-dire par une isomérisie stéréochimique.

M. le prof. Richard MEYER, à Brunswick. — 1. *Sur les phtaléines de l'orcine*. — Depuis que des recherches récentes ont fixé définitivement la constitution de la fluorescéine (sauf toutefois en ce qui concerne sa forme quinonique ou lactonique), il est permis de se demander pourquoi l'orcine, qui est à tous égards si semblable à la résorcine, fournit avec l'anhydride phtalique un produit de condensation absolument différent de la fluorescéine. Afin d'élucider ce point obscur, j'ai entrepris, en collaboration avec M. Henri Meyer, de Zurich, l'étude de la *phtaléine de l'orcine*. Nous avons pu constater que cette phtaléine est, à l'état brut, un mélange de trois isomères, auxquels correspondent les trois formules suivantes :





Ces corps peuvent être désignés sous les noms de  $\alpha$ -,  $\beta$ -, et  $\gamma$ -orcine-phtaléines.

Le composé  $\alpha$  (orcine-phtaléine de M. Émile Fischer) se dissout dans les alcalis avec une coloration rouge-violet, le composé  $\beta$  avec une coloration rouge-cerise, tous deux sans fluorescence. Le composé  $\gamma$  donne en revanche une solution alcaline brune, qui possède une fluorescence absolument semblable à celle de la fluorescéine, quoique un peu plus faible; il fournit avec le brome une véritable éosine qui teint la soie comme la tétrabromofluorescéine, bien qu'avec une intensité également un peu moins grande.

Ces faits montrent que la  $\gamma$ -orcine-phtaléine doit être considérée comme le véritable homologue de la fluorescéine, et que sa constitution répond à la formule III, qui est analogue à celle de la fluorescéine.

Quant aux phtaléines  $\alpha$  et  $\beta$ , il n'est pas possible actuellement de déterminer auxquelles des deux autres formules I et II elles correspondent.

Il est remarquable que des trois isomères un seul présente les caractères d'une fluorescéine, tandis que les deux autres se rapprochent par leurs propriétés de la phénolphtaléine, et que cette différence soit due uniquement à la position des groupes substituants.

2. *Sur quelques éthers des acides phtalique et tétrachlorophtalique.* — On sait que le chlorure de phtalyle montre dans certaines de ses réactions (transformation en phtalide par réduction, condensation avec le benzène, etc.) le caractère d'un corps de structure asymétrique, tandis qu'avec les alcoolates de la série grasse il fournit des éthers qui sont identiques à ceux que l'on obtient par double décomposition du phtalate d'argent avec les chlorures, bromures ou iodures alcooliques, et qui possèdent, sans aucun doute, une constitution symétrique. La formation de ces éthers a été principalement étudiée par M. Græbe; mais les résultats auxquels il est arrivé ne me paraissant pas absolument décisifs, j'ai engagé M. A. Jugilewitsch à préparer suivant les deux méthodes un certain nombre d'éthers des acides phtalique et tétrachlorophtalique. Il a obtenu une série de corps bien cristallisés, faciles à caractériser par leurs points de fusion; les éthers provenant des chlorures se sont toujours montrés absolument identiques aux éthers préparés à l'aide des sels d'argent. Il suffira d'indiquer ici leurs points de fusion :

Phtalate de benzyle.....	42- 43°
» p-nitrobenzyle.....	154-155°
» cétyle.....	42- 43°

Tétrachlorophthalate de benzyle . . . . .	92- 93°
» p-nitrobenzyle . . . . .	179-180°
» cétyle . . . . .	49- 50°

On a observé à cette occasion la formation des éthers monobenzylques des acides phtalique et tétrachlorophthalique; le premier fond à 103-105°, le second à 130-133°.

L'identité des éthers neutres obtenus par les deux méthodes montre que le chlorure de phtalyle est un corps tautomérique, qui peut réagir tantôt sous la forme symétrique, tantôt sous la forme asymétrique.

### 3. Action de l'oxalate d'éthyle sur les amines aromatiques.

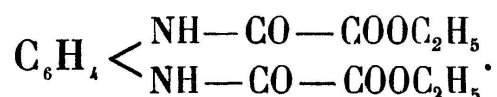
— A propos de recherches que j'ai entreprises récemment, il m'a paru désirable d'étudier les conditions de réaction de l'éther oxalique avec les amines aromatiques; j'ai fait, dans ce but, avec M. A. Seeliger, quelques essais, qui ont montré que le groupe éthoxyle est toujours très facilement remplacé par le reste de l'amine, mais que la nature de cette dernière occasionne certaines différences caractéristiques.

Nous avons obtenu avec l'aniline la *diphényloxamide*,  $C_6H_5-NH-CO-CO-NH-C_6H_5$ , connue depuis longtemps. L'o-phénylène diamine fournit la *phénylène-*

*oxamide*,  $C_6H_4 \begin{matrix} \swarrow NH-CO \\ | \\ \searrow NH-CO \end{matrix}$ , l'o-toluyène-diamine la *to-*

*luyène-oxamide* correspondante; ces deux corps se décomposent à haute température sans entrer en fusion; ils se dissolvent dans les alcalis et sont précipités sans altération par les acides.

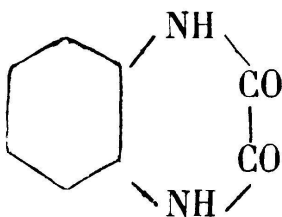
La méta- et la paraphénylène-diamine donnent avec l'éther oxalique, les *éthers phénylène-oxamiques*





L'isomère *mé*ta fond à 154°, l'isomère *para* à 213°; tous deux se saponifient facilement; ils se dissolvent déjà à froid dans les alcalis étendus en se convertissant en sels des acides phénylène-oxamiques. L'acide *para* est caractérisé par son sel de sodium qui est presque insoluble dans l'eau froide. L'ammoniaque aqueuse transforme instantanément les deux éthers phénylène-oxamiques dans les amides correspondantes,  $C_6H_4 < \begin{matrix} NH-CO-CO-NH_2 \\ NH-CO-CO-NH_2 \end{matrix}$ .

Il va sans dire que les différences que l'on observe dans ces réactions entre les orthodiamines d'une part, et les métadiamines et paradiamines d'autre part, viennent de ce que les premières permettent la formation d'un noyau hexagonal



qui ne peut prendre naissance dans les autres cas.

L'o-aminophénol réagit exactement comme l'aniline; il fournit le corps  $HO-C_6H_4-NH-CO-CO-NH-C_6H_4-OH$ , fusible à 280°; la présence des groupes hydroxyliques a été démontrée par la préparation d'un diacétate (point de fusion 201°).

Comme on pouvait s'y attendre d'après cette dernière expérience, le phénol et les trois dioxybenzènes se sont montrés sans action sur l'oxalate d'éthyle.

M. le prof. GOLDSCHMIDT, à Amsterdam. *Sur la formation des éthers.* — Dans une précédente publication (*Berichte*, XXVIII, 3218), j'avais émis l'opinion que l'ac-

célération de la vitesse d'éthérisation produite par l'addition d'un acide fort au mélange d'un acide organique et d'un alcool, doit être attribuée à la présence d'ions d'hydrogène. Afin de donner une preuve à l'appui de cette interprétation, j'ai étudié la vitesse de l'éthérisation dans une solution d'acide phénylacétique dans l'alcool éthylique en employant comme substance catalysante l'acide picrique ( $\frac{1}{100}$  normal). J'ai trouvé comme expression de la constante de cette vitesse à  $35^\circ$  le chiffre 0,0187. En ajoutant ensuite du picrate de paratoluidine (0,01 et 0,02 normal), je vis la constante s'abaisser à 0,0086 et 0,0072. La présence du picrate de toluidine ralentit la dissociation électrolytique de l'acide picrique et diminue par conséquent la concentration des ions d'hydrogène ; le fait que la vitesse de la réaction devient en même temps plus petite, confirme donc mon hypothèse que l'accélération de l'éthérisation résulte de la présence de ces ions d'hydrogène.

Pour étudier les phénomènes d'éthérisation sans addition d'une substance catalysante, je me suis adressé à une solution d'acide trichloracétique dans l'alcool éthylique, solution dans laquelle la formation de l'éther marche assez vite à la température de  $25^\circ$ . J'ai dosé l'acide libre par titration au moyen de l'ammoniaque ( $\frac{1}{10}$  normale) et du tournesol. Les résultats de ces expériences sont consignés dans le tableau suivant, dans lequel  $a$  représente le nombre de centimètres cubes d'ammoniaque nécessaires pour neutraliser 5 cm. cubes de la solution primitive et  $a-x$  le nombre de cm. cubes nécessaires après le temps  $t$ .

Normalité de l'acide trichloracétique = 0,2462.

$$a = 12,06.$$

$t$ en heures.	$a - x$	$\frac{1}{t} \log \frac{a}{a - x}$	$\frac{1}{t} \cdot \frac{x}{(a - x)a}$
47,8	11,18	0,000685	0,00676
118	10,24	601	626
191	9,24	605	663
291	8,30	557	648
407,5	7,50	506	618
554	6,58	475	622
672	6,07	444	605

Normalité de l'acide trichloracétique = 0,5208.

$$a = 26,04.$$

$t$ en heures.	$a - x$	$\frac{1}{t} \log \frac{a}{a - x}$	$\frac{1}{t} \cdot \frac{x}{(a - x)a}$
24,8	23,92	0,00148	0,00689
51,1	22,17	137	657
72	20,68	139	687
120,5	18,39	125	662
168,5	16,45	118	666
240	14,41	107	643
313	12,9	97	622
408	11,53	87	593

Ces chiffres montrent que l'on ne peut avoir affaire ici à une réaction monomoléculaire, telle que celle qui se produirait si l'acide ne réagissait qu'avec l'acool qui se trouve en grand excès ; car dans ce cas on devrait trouver pour  $x$  la même valeur, quelle que soit la normalité de la solution. On se trouve donc en présence d'une réaction bimoléculaire s'effectuant d'après la formule :

$$k = \frac{1}{t} \frac{x}{(a - x)a}.$$

On arrive au même résultat en calculant, d'après les méthodes de van t'Hoff et de A. A. Noyes, le nombre des molécules qui réagissent les unes sur les autres.

On ne peut expliquer ces faits qu'en supposant un phénomène d'*autocatalyse* provoqué par les ions d'hydrogène qui résultent de la dissociation électrolytique de l'acide.

Tandis que dans l'éthérification avec addition d'un acide fort la vitesse est exprimée par la formule

$$\frac{dx}{dt} = (a - x)cmK$$

dans laquelle  $m$  représente le degré de dissociation de la substance catalysante,  $c$  sa concentration et  $K$  la constante de vitesse lorsque la concentration des ions d'hydrogène égale 1, cette formule devient, dans le cas d'une autocatalyse :

$$\frac{dx}{dt} = (a - x)(a - x)mK = (a - x)^2k$$

en supposant  $m$  indépendant de la concentration, ce qui a approximativement lieu, en effet, pour les solutions alcooliques.

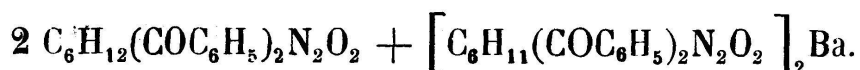
Par intégration on obtient :

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{(a - x)a}$$

Or cette formule est celle de la réaction bimoléculaire. C'est elle qui a servi à calculer les valeurs des quatrièmes colonnes du tableau ; on voit que ces valeurs concordent bien mieux entre elles que celles des troisièmes colonnes, calculées d'après la formule de la réaction monomoléculaire.

L'existence d'un phénomène d'autocatalyse étant ainsi démontrée, il en résulte que la formation des éthers avec ou sans addition d'un acide fort repose sur une seule et même réaction ; l'acide et l'alcool agissent dans tous les cas l'un sur l'autre par l'intermédiaire des ions d'hydrogène. Les différentes hypothèses par lesquelles on a cherché à expliquer le mécanisme de l'éthérification, sous l'influence de l'acide chlorhydrique par exemple (action déshydratante de l'acide, formation intermédiaire d'un chlorure d'acide, addition et séparation d'HCl) se trouvent ainsi réfutées.

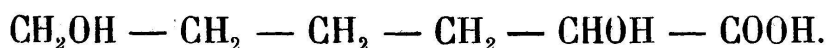
M. le prof. E. DRECHSEL, à Berne, s'est occupé de la constitution de la *lysine*,  $C_6H_{14}N_2O_2$ . Cette substance doit être considérée comme un acide diaminé; elle fournit, en effet, lorsqu'on la traite par le chlorure de benzoyle en présence d'alcali, d'après le procédé Schotten-Baumann, un dérivé dibenzoylé. Celui-ci donne avec l'hydrate de baryum un sel de baryte de la formule



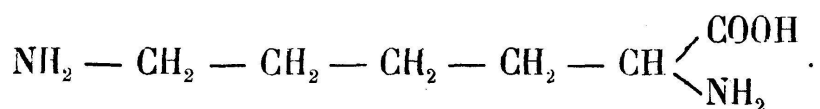
Par décomposition de ce sel, on obtient l'acide libre qui fond à  $142^\circ$ .

La lysine fournit un sulfate de la formule  $(C_6H_{14}N_2O_2)_2H_2SO_4$ . Lorsqu'on traite ce sel par la baryte, on obtient une solution très alcaline qui abandonne par évaporation la lysine à l'état cristallisé.

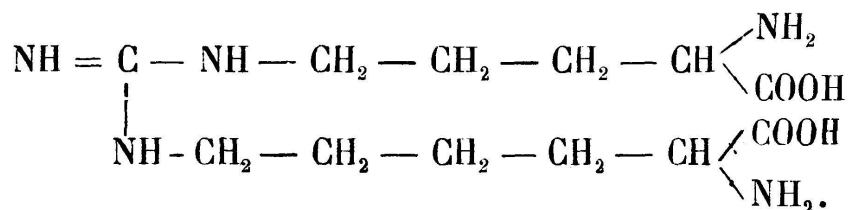
Soumise à l'action de l'acide nitreux, la lysine se convertit en un acide dioxycapronique,



D'après cette expérience, on doit attribuer à la lysine la formule suivante :

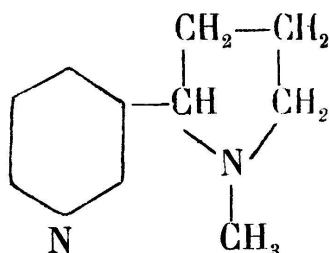


L'*arginine* est un produit de condensation de la lysine avec la *lysatine*,  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$ ; elle fournit ces deux bases par décomposition, et doit probablement posséder la constitution suivante :



Ces résultats sont importants pour la constitution de l'albumine.

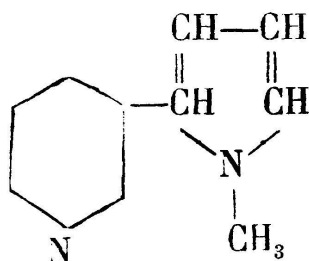
M. le prof. Amé PICTET, de Genève, rend compte des recherches qu'il a faites avec M. P. Crépieux sur la *constitution de la nicotine*. Malgré les nombreux travaux dont cet alcaloïde a été l'objet, on n'est pas arrivé jusqu'à présent à établir avec certitude sa structure moléculaire. Plusieurs hypothèses ont été émises à ce sujet, qui se traduisent par autant de formules constitutionnelles. Parmi ces formules, celle de M. Pinner, qui fait de la nicotine une *n-méthyl- $\alpha\beta$ -pyridylpyrrolidine*



paraît aujourd'hui la plus vraisemblable.

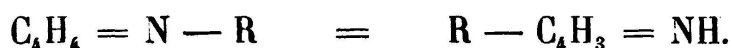
On sait que la nicotine, lorsqu'on la soumet à une oxydation ménagée au moyen du ferricyanure de potassium ou de l'oxyde d'argent, se transforme, par perte de

quatre atomes d'hydrogène, en une base monoacide, la *nicotyrine*. Celle-ci constituerait dès lors un *méthylpyridylpyrrol* de la formule suivante :



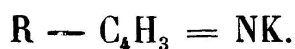
MM. Pictet et Crépieux ont cherché à vérifier cette hypothèse, et à déterminer ainsi la constitution de la nicotine elle-même, en préparant par voie synthétique le méthylpyridylpyrrol de la formule ci-dessus. Ils y sont parvenus en se basant sur les observations suivantes :

Les dérivés du pyrrol qui renferment un radical hydrocarboné à la place de l'hydrogène imidique, et qui prennent facilement naissance par distillation sèche des mucates des amines primaires, subissent à une température élevée une transposition intramoléculaire; le radical lié à l'azote quitte celui-ci pour venir se fixer à l'un des atomes de carbone du noyau :

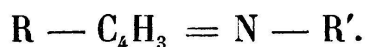


Quelle est la position que vient occuper ce radical dans le noyau pyrrolique? Cette question a été résolue de la manière suivante :

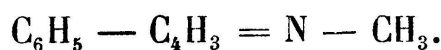
Les composés obtenus par transposition ont, comme le pyrrol lui-même, des propriétés acides; lorsqu'on les traite, en solution étherée ou benzénique, par le potassium, ils fournissent, avec dégagement d'hydrogène, des sels dans lesquels l'atome de potassium est lié à l'azote,



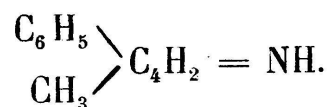
En faisant réagir ensuite les iodures alcooliques sur ces sels, on peut obtenir de nouveaux *n*-dérivés neutres,



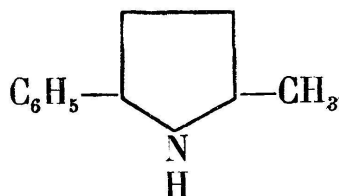
Ainsi le *n*-phénylpyrrol (produit de la distillation sèche du mucate d'aniline) se convertit, lorsqu'on fait passer ses vapeurs à travers un tube chauffé au rouge sombre, en *c*-phénylpyrrol. Celui-ci, traité successivement par le potassium et l'iodure de méthyle, fournit un *c*-phényl-*n*-méthylpyrrol,



Si l'on distille ce corps à travers un tube chauffé au rouge, il subit une nouvelle transposition; le radical méthyle abandonne l'azote pour se lier au carbone, et l'on obtient un *c*-phényl-*c*-méthylpyrrol,



Or, ce dernier produit s'est trouvé identique à l'*α*-phényl-*α'*-méthylpyrrol,



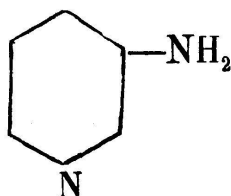
obtenu il y a quelques années par M. Paal en traitant l'acétonylacétophénone,  $C_6H_5 - CO - CH_2 - CH_2 - CO - CH_3$ , par l'ammoniaque, mode de formation qui fixe d'une manière certaine sa constitution.

Il est donc prouvé que, dans la transposition pyrogénée des *n*-dérivés du pyrrol, le radical primitivement lié à l'azote vient occuper la position  $\alpha$  dans le noyau pyrrolique.

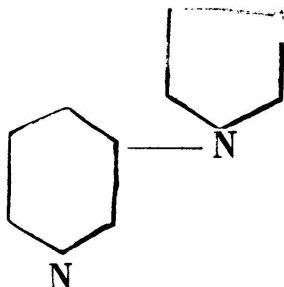
Ces résultats ont été ensuite utilisés dans la série de la



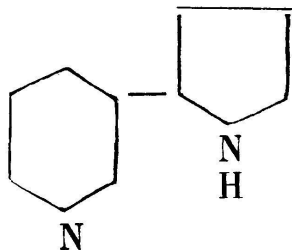
pyridine. En faisant agir l'hypobromite de sodium sur l'amide de l'acide nicotique, on a préparé d'abord la  $\beta$ -aminopyridine,



dont le mucate a fourni par distillation le  $n\beta$ -pyridylpyrrol,

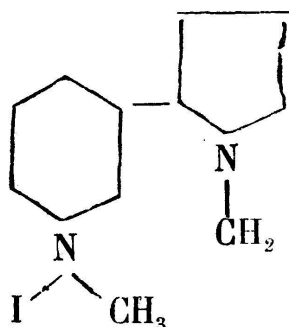


Celui-ci, soumis à la transposition pyrogénée, s'est converti enfin en  $\alpha\beta$ -pyridylpyrrol



Ce corps présente déjà les plus grandes ressemblances avec la nicotyrine dont il constituerait, dans l'hypothèse de M. Pinner, le nordérivé. MM. Pictet et Crépieux ont cherché à en préparer le dérivé  $n$ -méthylé en le traitant successivement par le potassium et l'iodure de méthyle. Mais, dans ces conditions, il se produit, à côté de la substitution d'un groupe méthyle à l'hydrogène imidique, une addition d'une seconde molécule d'iodure de méthyle

à l'azote pyridique; on obtient un iodométhylate de la formule



Ce corps est, d'après toutes ses propriétés, identique à l'iodométhylate de nicotyrine.

Afin d'arriver à la nicotyrine elle-même, les auteurs ont cherché à opérer la méthylation du pyridylpyrrol par d'autres procédés (action du méthylsulfate de potassium, du diazométhane, etc.), mais sans succès; ils ont donc été forcés de recourir à la décomposition de l'iodométhylate ci-dessus. Ils ont trouvé qu'il est possible d'éliminer la molécule additionnelle d'iodure de méthyle en distillant le sel quaternaire avec de la chaux vive. Le produit de cette opération leur a paru, malgré la très faible quantité de matière qu'ils ont obtenue, identique à la nicotyrine préparée par oxydation de la nicotine. La constitution de ces deux bases leur semble donc démontrée, et conforme aux formules proposées par M. Pinner.

M. le D<sup>r</sup> T. SANDMEYER, de Bâle. — *Sur l'influence que la position du groupe sulfo exerce sur les propriétés tinctoriales des colorants de la série du triphénylméthane* (travail fait dans le laboratoire de la fabrique de couleurs d'aniline de MM. J.-R. Geigy et C<sup>ie</sup>).

En 1888, les « Farbwerke vormals Meister, Lucius und Brüning, » à Höchst, livrèrent au commerce, sous le nom de *bleus patentés*, un certain nombre de nouveaux

colorants acides du groupe du triphénylméthane; ceux-ci se distinguaient des autres colorants du même groupe (qui tous ont l'inconvénient d'être détruits par les alcalis) par leur grande résistance à ces agents, ainsi que par leurs belles nuances bleues et leur grande faculté d'égalisation. Le procédé employé pour leur fabrication consistait, d'après la description du brevet, à condenser l'aldéhyde *m*-oxybenzoïque avec les amines aromatiques alcoylées, à sulfoner les leucodérivés ainsi obtenus, puis à les transformer en colorants par oxydation.

Comme d'autres aldéhydes aromatiques métabstituées fournissaient des colorants semblables, on admit généralement que les propriétés caractéristiques de ces substances étaient en relation avec la position *méta* des groupes substituants qu'elles renfermaient. Une observation que j'ai faite il y a cinq ans m'a conduit à une interprétation toute différente. En introduisant dans le tétraméthyl-diaminodiphénylméthane un groupe *sulfo* en *ortho* par rapport au carbone méthanique, en transformant ensuite le produit par oxydation en un hydrol et en condensant celui-ci avec la diméthylaniline, j'avais préparé l'acide orthosulfonique du leucodérivé du violet cristallisé. Lorsque je voulus soumettre ce composé à l'oxydation pour le convertir en un colorant, je fus étonné d'obtenir une substance qui ne le cédait en rien, pour sa résistance aux alcalis et pour sa belle nuance, au bleu patenté. Comme ce nouveau produit ne différait du violet cristallisé que par la présence d'un groupe *sulfo*, je fus conduit à penser que c'était ce groupe seul, et sa position dans la molécule, qui conféraient au corps ses précieuses propriétés.

Pour contrôler cette opinion, je préparai le dérivé

orthosulfoné du vert malachite en condensant le tétraméthyl-diaminobenzhydrol avec l'acide métanilique, puis en éliminant le groupe  $\text{NH}_2$  et en oxydant le produit. Conformément à mes prévisions, le colorant que j'obtins de cette manière se montra très résistant aux alcalis et d'une nuance bleue magnifique.

Il était ainsi démontré que les colorants de la série du triphénylméthane acquièrent, par introduction d'un groupe *sulfo* en *ortho* par rapport au carbone méthanique, non seulement une nuance plus bleue, mais aussi la propriété de résister aux alcalis. Il était, de plus, prouvé que la présence de groupes substitués en *méta* n'exerce par elle-même aucune influence essentielle sur les propriétés des colorants du genre du bleu patenté, mais que le rôle que ces groupes jouent réside uniquement dans l'orientation qu'ils donnent au groupe *sulfo* en favorisant sa fixation dans la position *ortho*.

Afin de pouvoir utiliser industriellement ces observations, j'ai dû faire des recherches en vue de la préparation du dérivé orthosulfoné de l'aldéhyde benzoïque, qui n'était pas connu. J'ai pris d'abord comme point de départ l'acide p-nitrotoluène-o-sulfonique et j'ai réussi à le transformer en acide p-aminobenzaldéhyde-o-sulfonique en le traitant par le sesquioxyde de soufre ou par une solution de soufre dans la soude caustique; mais l'élimination du groupe  $\text{NH}_2$  n'a pu ensuite être réalisée en grand. En revanche, cette réaction a conduit accessoirement à un bon procédé de préparation de l'aldéhyde p-aminobenzoïque à partir du p-nitrotoluène.

Je suis cependant arrivé au résultat cherché en opérant comme suit : l'aldéhyde o-chlorobenzoïque est chauffée pendant 10 h. à 190-200° avec une solution de sul-

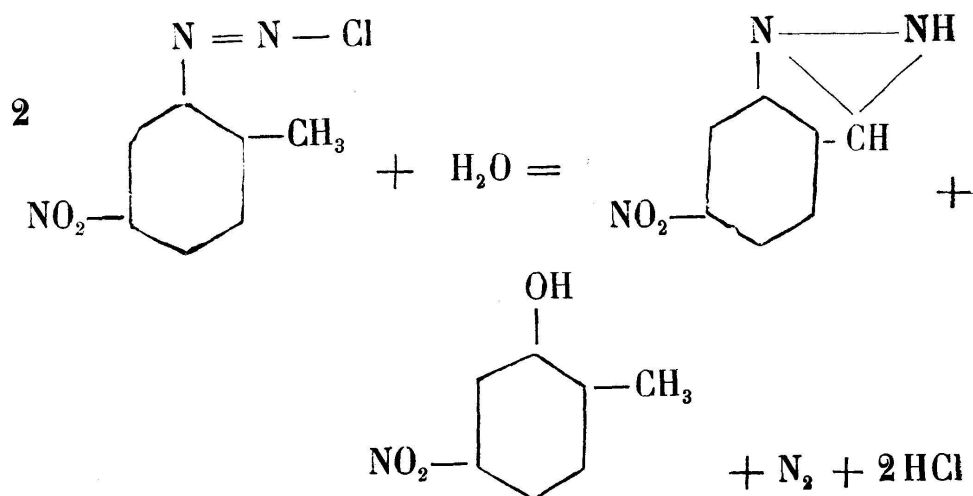
fite de soude. La solution de l'acide sulfonique ainsi obtenue est ensuite acidifiée et portée à l'ébullition, afin de détruire le sulfite en excès; après quoi elle peut être employée immédiatement pour les différentes condensations auxquelles on veut la soumettre.

Parmi les nombreux colorants que l'on peut obtenir de cette manière, je ne mentionnerai ici que l'*érioglaucine*, produit de la condensation de l'acide o-benzaldéhyde-sulfonique avec l'acide éthylbenzylaniline-sulfonique; ce colorant se distingue par sa nuance particulièrement pure, sa grande faculté d'égalisation et le bon épuisement de ses bains de teinture.

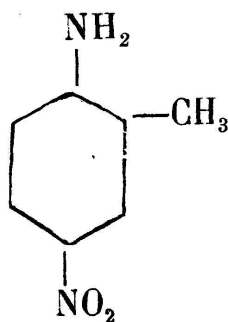
M. le prof. E. BOSSHARDT, à Winterthur, décrit le *procédé de Hirzel pour extraire le sel de ses solutions au moyen du froid*. — On sait que, lorsqu'on refroidit à  $-10^{\circ}$  une solution de sel dans l'eau, il se dépose un hydrate de la formule  $\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Si l'on abaisse plus fortement la température, soit au-dessous de  $-17^{\circ}$ , il se forme un autre hydrate,  $\text{NaCl} + 10\text{H}_2\text{O}$ . Ramenés à une température supérieure à  $0^{\circ}$ , ces deux hydrates se comportent différemment; le premier ne se liquéfie que partiellement et l'on obtient une certaine quantité de sel à l'état anhydre; le second fournit au contraire une solution saturée.

Le procédé de Hirzel est basé sur ces propriétés; il consiste à refroidir la solution saline à  $-17^{\circ}$ , ce qui provoque la formation de l'hydrate  $\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ ; on laisse ensuite celui-ci revenir à la température ordinaire; 16 % du sel se séparent alors à l'état solide et anhydre. Le produit ainsi obtenu est très pur; il ne renferme que 0,012 % de gypse et des traces de sels de magnésie.

M. le prof. E. NOELTING, à Mulhouse, communique la suite de ses recherches, effectuées en collaboration avec plusieurs de ses élèves, sur la formation de *dérivés indazoliques*. MM. Witt, Nœlting et Grandmougin avaient trouvé, il y a plusieurs années, que la nitrotoluidine p. de f. 107° donne par diazotation et ébullition avec l'eau un mélange en parties égales de nitroindazol et de nitrocrésylol :

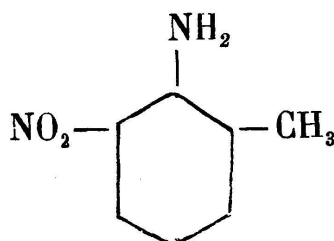


tandis que la nitrotoluidine p. de f. 128°



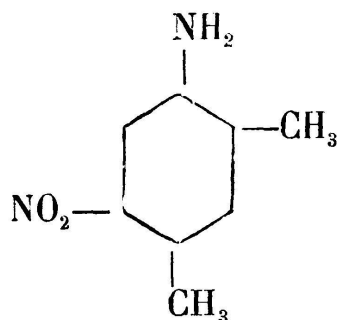
ne fournit que du nitrocrésylol.

La nitrotoluidine p. de f. 97°,



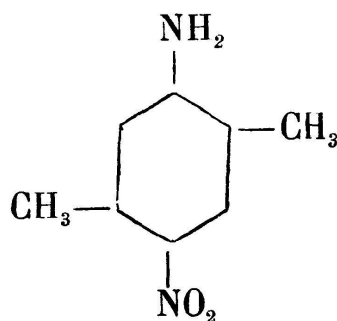
donne au contraire, ainsi que MM. Nœlting et Lorber l'ont montré, presque uniquement du nitroindazol.

Si dans la nitrotoluidine p. de f.  $107^{\circ}$ , on introduit à la place d'un atome d'hydrogène un groupe méthyle, on obtient la nitroxyldine



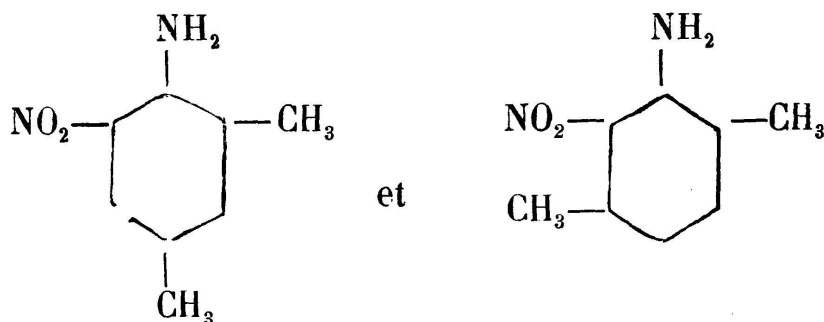
qui ne fournit que du nitroxylnol.

L'introduction d'un méthyle dans la nitrotoluidine p. de f.  $128^{\circ}$  donne la nitroparaxyldine

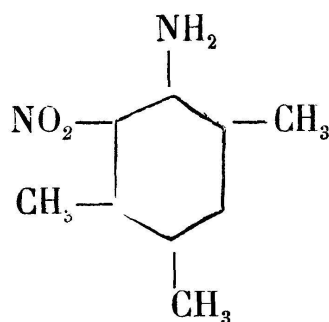


également incapable de fournir de l'indazol.

De la nitrotoluidine p. de f.  $97^{\circ}$  dérivent, par introduction d'un méthyle, les deux nitroxyldines



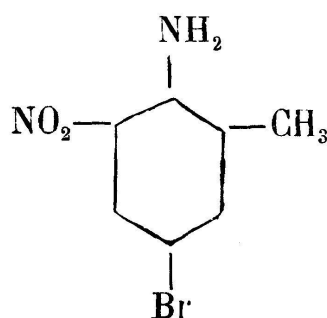
et par l'introduction de deux méthyles la nitropseudocumidine



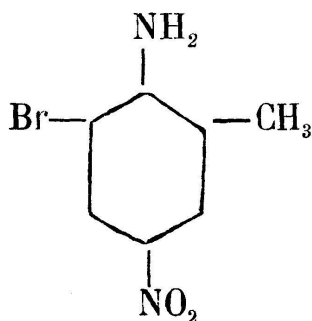
Ces trois corps fournissent des mélanges d'indazols et de phénols, le rendement en indazol étant beaucoup plus faible pour la nitrocumidine que pour les nitroxyldines.

L'introduction de groupes méthyle entrave donc la faculté de fournir des indazols. Si l'on introduit au contraire des atomes de brome, cette faculté est augmentée.

La bromonitrotoluidine

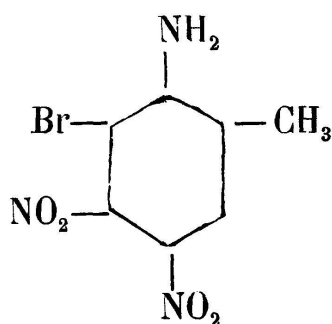


ne fournit pour ainsi dire que de l'indazol. L'isomère



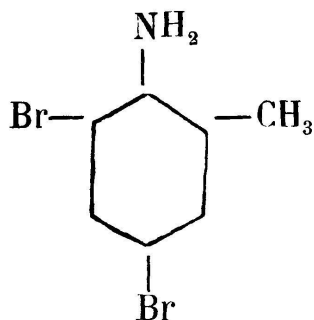
donne un mélange, et la dibromonitrotoluidine





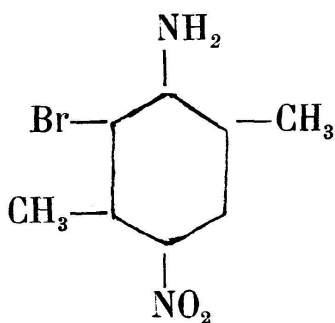
ne donne pas de phénol du tout.

La présence du groupe *nitro* dans la molécule de l'orthotoluidine n'est même pas nécessaire, car la dibromotoluidine



est susceptible de fournir du dibromindazol presque pur.

La nitroparaxylidine, qui ne possède pas la faculté de donner de l'indazol, l'acquiert par l'introduction d'un atome de brome

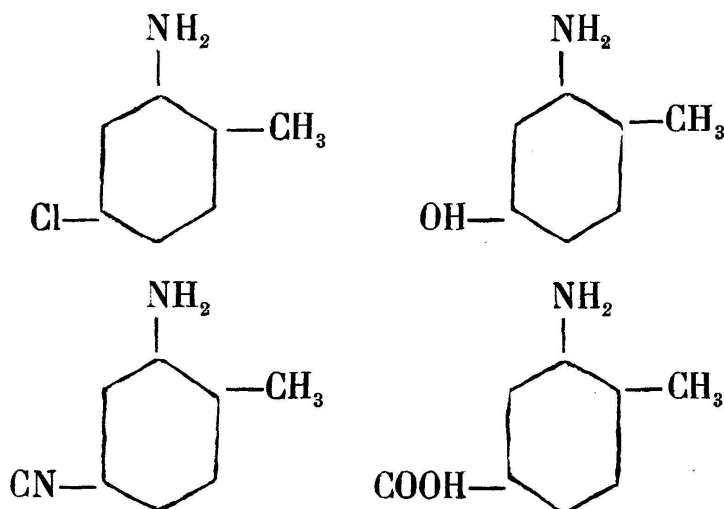


et fournit alors un mélange contenant environ 40% d'indazol.

En général, plus le caractère basique d'une orthoto-

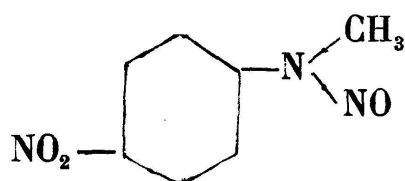
luidine est atténué, plus elle semble susceptible d'être transformée en dérivés indazoliques.

On a essayé enfin, en remplaçant dans la nitrotoluidine p. de f. 107° le groupe  $\text{NO}_2$  par  $\text{Cl}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{CN}$  et  $\text{COOH}$ , d'obtenir encore des dérivés indazoliques. Le résultat a été négatif; les composés



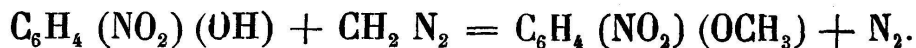
n'ont fourni que les dérivés hydroxylés correspondants.

M. NOELTING indique ensuite un *nouveau mode de formation du diazométhane* de M. de Pechmann. La p-nitrométhylphénylnitrosamine



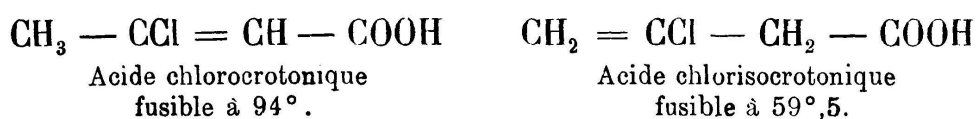
que l'on obtient facilement en nitrant la méthylphénylnitrosamine, se scinde sous l'influence de la potasse alcoolique en p-nitrophénol et diazométhane.

Le rendement est toutefois jusqu'à présent insuffisant, car une grande partie du diazométhane réagit immédiatement sur le nitrophénol et le transforme en nitroanisol

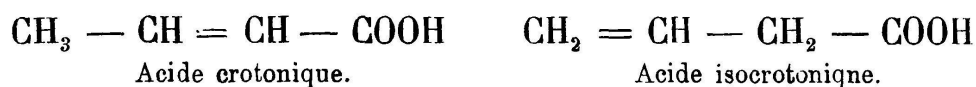


M. le prof. R. THOMAS-MAMERT, à Fribourg, Suisse.  
 — 1. *Sur les formules des acides crotonique et isocrotonique.* — En s'appuyant sur un travail paru dans le *Bulletin de la Société chimique de Paris*, l'auteur donne un nouvel argument en faveur des formules stéréochimiques proposées par M. J. Wislicenus pour ces deux acides.

Les acides chlorocrotonique et chlorisocrotonique sont formulés par Fittig comme suit :



On sait que le premier de ces corps fournit par l'action de l'hydrogène naissant l'acide crotonique et le second l'acide isocrotonique, formulés, par suite, d'après le point de vue de Fittig :



Or, en étudiant l'action de l'ammoniaque alcoolique sur les deux éthers chlorocrotoniques, l'auteur a constaté que l'éther chlorisocrotonique seul se transforme complètement et régulièrement en aminocrotonate d'éthyle, identique à celui que l'on obtient à partir de l'éther acétacétique. Le chlorocrotonate donne à peu près uniquement une autre réaction, avec élimination d'acide chlorhydrique.

D'un autre côté, toutes les propriétés de l'aminocrotonate d'éthyle y montrent la double liaison en  $\alpha\beta$  et non en  $\beta\gamma$ . Il faut donc admettre que cette double liaison en  $\alpha\beta$  existe aussi dans le chlorisocrotonate d'éthyle, qui a dès lors la même formule de structure que le chlorocro-

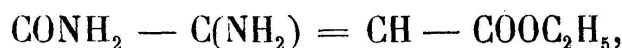
tonate. Il s'ensuit la nécessité d'admettre dans ce cas et dans celui des acides crotoniques, l'isomérisie stéréochimique et les formules de Wislicenus.

2. *Sur la stéréoisomérisie des dérivés aminofumariques et aminomaléiques.* — Dans le courant d'un travail sur la série des dérivés aminés des acides maléique et fumarique, l'auteur a constaté que pour les corps suivants :

Aminofumarate d'éthyle

Aminofumaramide

la stéréoisomérisie ne paraît pas exister, car dans les conditions les plus favorables, il n'a pu obtenir un dérivé maléique. Au contraire, pour l'aminobutène-amidoate d'éthyle, de formule plane :



il a obtenu deux isomères. Ces faits peuvent être rapprochés de ceux que l'on connaît déjà et qui montrent que la stéréoisomérisie éthylénique n'a pas le caractère de la nécessité et que la rigidité du double lien, qui lui sert de base, peut être surmontée par les attractions et les répulsions des radicaux, rendant sans doute l'une des formes absolument instable.

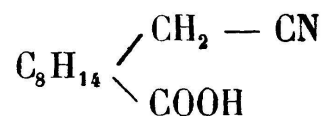
M. le prof. HALLER, à Nancy, parle de la *constitution de l'acide camphorique*. Il combat la formule de M. Friedel, d'après laquelle ce composé serait un acide monocarboxylé à fonctions alcoolique et cétonique. Il le regarde au contraire comme un acide dicarboxylé,  $\text{C}_8\text{H}_{14}(\text{COOH})_2$ , et appuie cette opinion sur l'observation suivante :

Lorsqu'on traite les deux éthers méthyliques de l'acide camphorique par l'isocyanate de phényle, on obtient deux anhydrides isomériques ; la présence d'un groupe

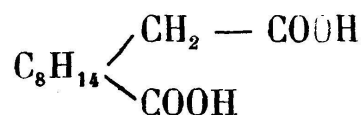
alcoolique donnerait lieu à la formation d'un uréthane. Il faut donc conclure à l'absence de ce groupe.

Les carboxyles sont dans la position *méta* ; en effet, soumis à l'action de l'isocyanate de phényle, l'acide camphorique fournit une dianilide, comme les acides isophtalique et glutarique, tandis que les acides orthodicarboxylés (orthophtalique, succinique) donnent dans les mêmes conditions des phénylimides.

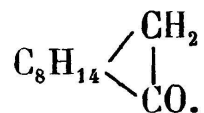
M. Haller a réussi à transformer l'acide camphorique en camphre. En réduisant l'anhydride camphorique en solution alcoolique au moyen de l'amalgame de sodium, il a préparé d'abord le *campholide* (correspondant au phtalide). Celui-ci, traité par le cyanure de potassium, a donné l'*acide cyanocamphorique*,



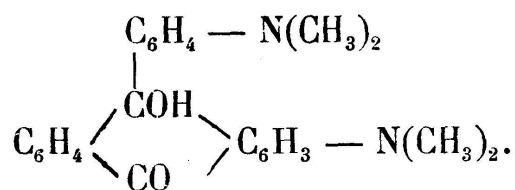
Par saponification de ce composé on obtient l'*acide homocamphorique*



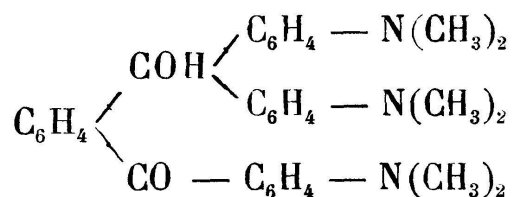
dont le sel de plomb fournit à la distillation le camphre



Dans une seconde communication, M. HALLER s'occupe du *vert phtalique* qui se produit lorsqu'on chauffe le chlorure de phtalyle avec la diméthylaniline en présence de chlorure de zinc. M. Otto Fischer avait attribué à ce corps la formule



L'auteur a trouvé que la formation de ce colorant est due à la présence, dans le dichlorure de phtalyle, d'une petite quantité de tétrachlorure. Ses recherches ont montré qu'il possède la constitution suivante :



facile à expliquer si l'on admet que le tétrachlorure de phtalyle est  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{CCl}_3 \\ \diagdown \text{COCl} \end{array}$ .

M. le prof. GUNTZ, à Nancy. *Sur quelques propriétés du lithium métallique.* — Lorsqu'on prépare le lithium par l'électrolyse du chlorure fondu pur à une température supérieure à son point de fusion, les rendements sont très faibles, ce qui tient à ce que, à haute température, le métal se dissout dans le chlorure fondu pour donner un sous-chlorure de formule  $\text{Li}_2\text{Cl}$ .

A froid, le lithium absorbe l'azote pour donner un azoture de formule  $\text{Li}_3\text{N}$  ; à chaud la réaction s'effectue avec une vive incandescence.

Au rouge vif, le lithium absorbe l'hydrogène, avec incandescence également, pour donner un produit blanc, cristallisé, de formule  $\text{LiH}$ . Ce produit est intéressant en ce que, décomposé par l'eau, il dégage de l'hydrogène pur ; c'est, de tous les corps connus, celui qui peut dégager le volume maximum d'hydrogène sous le poids minimum.

Chauffé avec l'éthylène, le lithium absorbe rapidement ce gaz pour donner un mélange de carbure et d'hydrure de lithium.

Les propriétés du lithium diffèrent donc beaucoup de celles des autres métaux alcalins par la facilité avec laquelle il donne un sous-chlorure, un azoture, un hydrure et un carbure.

M. le prof. S. de KOSTANECKI, à Berne. *Essai de classification des matières colorantes organiques*. — Les colorants organiques sont caractérisés, d'après les formules actuelles, par des chromophores qui renferment tous des doubles liaisons. Si l'on range ces colorants d'après la nature et le nombre de ces chromophores, on arrive à la classification suivante :

A. COLORANTS RENFERMANT UN SEUL CHROMOPHORE.

$C = C$	(Dibiphénylène-éthène).
$C = O$	Oxycétones, oxycoumarines, oxyxanthonés, oxyflavones.
$C = N$	Auramine, thioflavine, jaune de quinoléine.
$N \begin{matrix} \ll O \\ \ll O \end{matrix} \}$	Colorants nitrés.
$N = N$	Colorants azoïques.
$N = N = O$	Colorants azoxiques.

B. COLORANTS RENFERMANT PLUSIEURS CHROMOPHORES.

a) *Chromophores streptostatiques (type cétonique)*.

$C = C$	} Oxycétones non saturées, indogénides, oxindogénides, indigo.
$C = O$	
$C = O$	} Oxydicétones, oxydixanthonés.
$C = O$	
$C = N$	} Colorants hydrazoniques.
$C = N$	
$N = N$	} Colorants disazoïques.
$N = N$	

b) *Chromophores cyclostatiques (type quinonique).*

	C = C	C = O	C = N
C = O	Aurines. Benzéines. Phtaléines.	Oxyquinones.	—
C = N	Colorants basiques du groupe du triphényl-méthane. Pyronines.	Indophénols. Nitrosophénols	Indamines. Azines. Safranines. Indulines.
C = N = O	—	Résazurine.	—

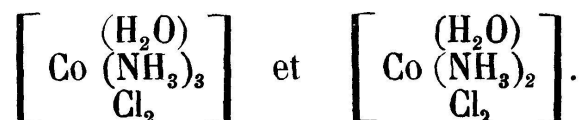
c) *Chromophores streptostatiques et cyclostatiques.*

Ce groupe comprend quelques colorants compliqués, tels que le bleu d'alizarine, le styrogallol, etc.

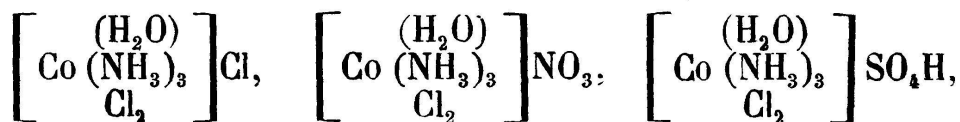
M. le prof. A. WERNER, à Zurich. *Sur quelques nouvelles séries de bases cobaltiaques.* — Il existe différentes séries de bases cobaltiaques, encore peu étudiées et mal connues, dont la constitution présente un intérêt particulier, leur composition centésimale différant beaucoup de celle des autres séries. Ces bases appartiennent à deux groupes distincts, celles du premier groupe contenant très peu d'ammoniaque, celles du second groupe renfermant un nombre impair de molécules d'ammoniaque pour deux atomes de cobalt.

Les bases du premier groupe que nous avons étudiées, sont caractérisées par les radicaux positifs monovalents

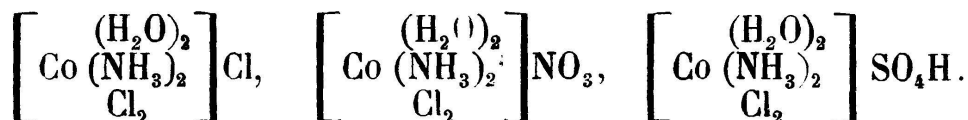




On a pu en préparer les sels suivants :

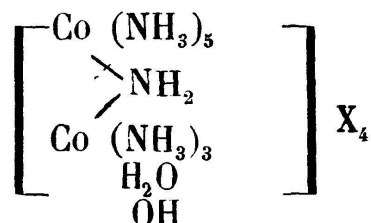


et



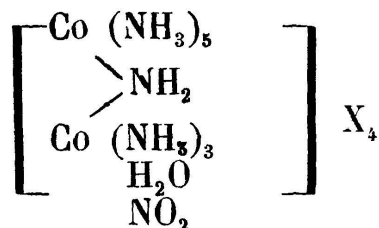
Quant aux bases du second groupe, nous avons principalement étudié les séries suivantes :

1° *Série verte* (*fusco* de Vortmann), représentée par la formule

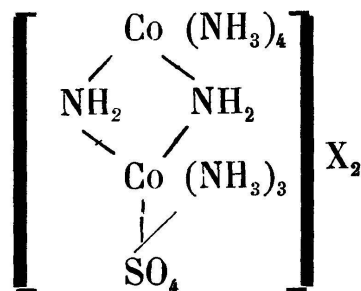


Nous en avons préparé différents sels (chlorure, bromure, nitrate, sulfate, chloroplatinate, etc.)

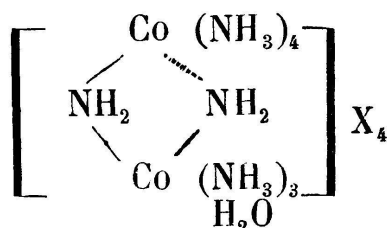
2° *Série orangée*, dérivant de la série verte par l'action de l'acide nitreux, et correspondant à la formule



3° *Série violette*, se formant par l'action de l'acide nitrique sur le sulfate fuscocobaltiaque de Vortmann. Les nombreux sels que nous avons obtenus montrent que les corps de cette série doivent être représentés par la formule de constitution suivante :



4° *Série rouge*, obtenue par l'action prolongée de l'acide chlorhydrique sur les chlorures de la série violette. Les sels de cette série répondent à la formule



A côté de ces séries, nous en avons obtenu plusieurs autres, toutes caractérisées par le fait que leurs molécules contiennent au moins deux atomes de cobalt ; leur étude n'est pas encore terminée.