

grande partie double et triple sa molécule en donnant les alcools dicaprylique et tricaprylique et une petite partie seulement se dédouble par oxydation en acides œnanthylique $\text{CH}^3\text{-(CH}^2\text{)}^5\text{-CO}^2\text{H}$ et formique.

N° 35. — Sur les combinaisons moléculaires des amines aromatiques avec les dérivés nitrés ; par M. D. E. TSAKALOTOS (1).

(3.2.1911)

Ostromisslensky (2) dans une note récemment publiée a conclu, d'après les mesures spectrophotométriques dans le système aniline + nitrobenzène, à l'existence d'une combinaison moléculaire de la formule $\text{C}^6\text{H}^5\text{.NH}^2\text{,C}^6\text{H}^5\text{.NO}^2$.

L'étude de la courbe de fusion des mélanges d'aniline et de nitrobenzène, faite par Kremann (3), a démontré que cette courbe est normale à un eutectique, d'où la conclusion que des combinaisons moléculaires ne se forment pas entre ces deux corps.

Dans des recherches antérieures (4) sur les systèmes formés, d'une part par des acides gras et de l'autre par l'eau, nous avons conclu à l'existence, dans l'état liquide, des combinaisons moléculaires, telles que $\text{RCOOH,H}^2\text{O}$. Ces combinaisons moléculaires n'existent pas à l'état solide, mais elles se dissocient en leurs parties constitutives.

Par conséquent, l'étude des courbes de fusion n'est pas, dans tous les cas, suffisante pour montrer les forces mutuelles qui s'exercent entre les parties constitutives d'un système binaire. Pour la combinaison moléculaire aniline + nitrobenzène, on pourrait aussi admettre que cette combinaison n'existe que dans la phase liquide. Comme la détermination de coefficients de viscosité et de densité constitue une méthode de recherche des combinaisons moléculaires à l'état liquide, nous l'avons aussi appliquée au système binaire aniline + nitrobenzène.

L'aniline et le nitrobenzène (provenance Schuchardt) ont été purifiés par plusieurs distillations. Lors du mélange de ces deux corps, il se produit une coloration rouge orangée. On peut facilement reconnaître le mélange constitué d'une mol. d'aniline et d'une mol. de nitrobenzène par sa coloration plus intense. Dans les deux pre-

(1) Les déterminations mentionnées dans la note présente ont été effectuées en collaboration avec mon assistant M. E. Sakellarios.

(2) OSTROMISSENSKY, *D. ch. G.*, 1911, t. 44, p. 268.

(3) KREMANN, *Sitzungsberichte der W. Academie*, 1904, t. 113, p. 880.

(4) TSAKALOTOS, *C. R.*, 15 juin 1908.

mières colonnes du tableau suivant sont inscrites les concentrations 0/0 des deux constituants du système, la troisième contient les temps d'écoulement en secondes, la quatrième les densités et la cinquième les coefficients de viscosité calculés par la formule $\tau = K \cdot d \cdot t$, en dynes par cm^2 , K étant la constante du viscosimètre.

TABLEAU I.

Viscosité et densité du système aniline + nitrobenzène à 25°.
K = 0,0002530.

$\text{C}^6\text{H}_5\text{NO}_2$ 0/0.	$\text{C}^6\text{H}_5\text{NH}_2$ 0/0.	t_{25} .	d_4^{25} .	τ_{25} .
0	100	144,5	1,018	0,03722
12.16	87.84	120,8	1,035	0,03163
22.69	77.31	102,5	1,057	0,02741
40.00	60.00	85,2	1,080	0,02328
56.02	43.98	74,2	1,109	0,02082
68.78	31.22	68,0	1,133	0,01949
83.53	16.47	64,2	1,163	0,01889
91.71	8.29	61,5	1,180	0,01836
100	0	60,4	1,199	0,01832

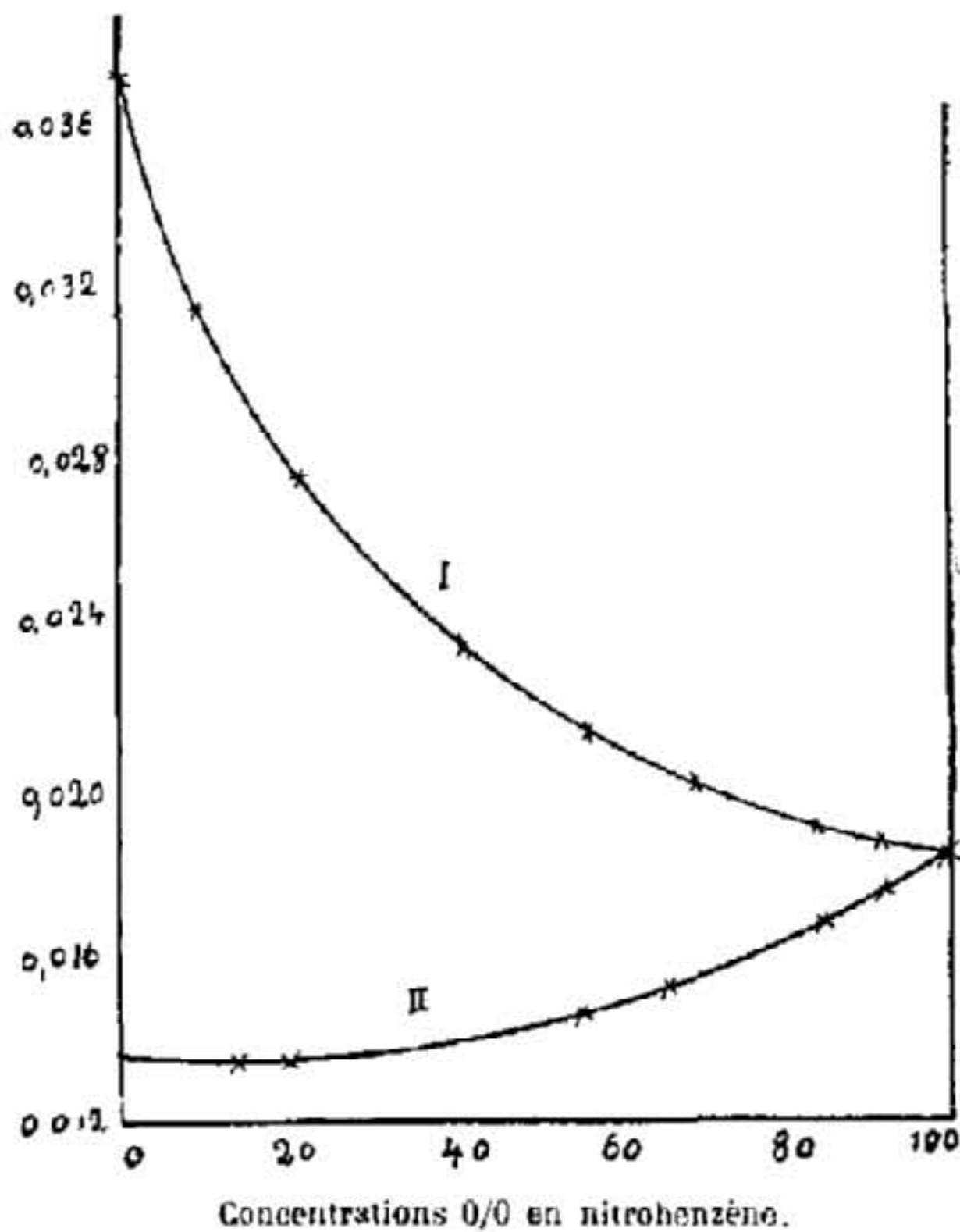


Fig. 1.

mières colonnes du tableau suivant sont inscrites les concentrations 0/0 des deux constituants du système, la troisième contient les temps d'écoulement en secondes, la quatrième les densités et la cinquième les coefficients de viscosité calculés par la formule $\tau = K \cdot d \cdot t$, en dynes par cm^2 , K étant la constante du viscosimètre.

TABLEAU I.

Viscosité et densité du système aniline + nitrobenzène à 25°.
K = 0,0002530.

$\text{C}^6\text{H}_5\text{NO}_2$ 0/0.	$\text{C}^6\text{H}_5\text{NH}_2$ 0/0.	t_{25} .	d_4^{25} .	τ_{25} .
0	100	144,5	1,018	0,03722
12,16	87,84	120,8	1,035	0,03163
22,69	77,31	102,5	1,057	0,02741
40,00	60,00	85,2	1,080	0,02328
56,02	43,98	74,2	1,109	0,02082
68,78	31,22	68,0	1,133	0,01949
83,53	16,47	64,2	1,163	0,01889
91,71	8,29	61,5	1,180	0,01836
100	0	60,4	1,199	0,01832

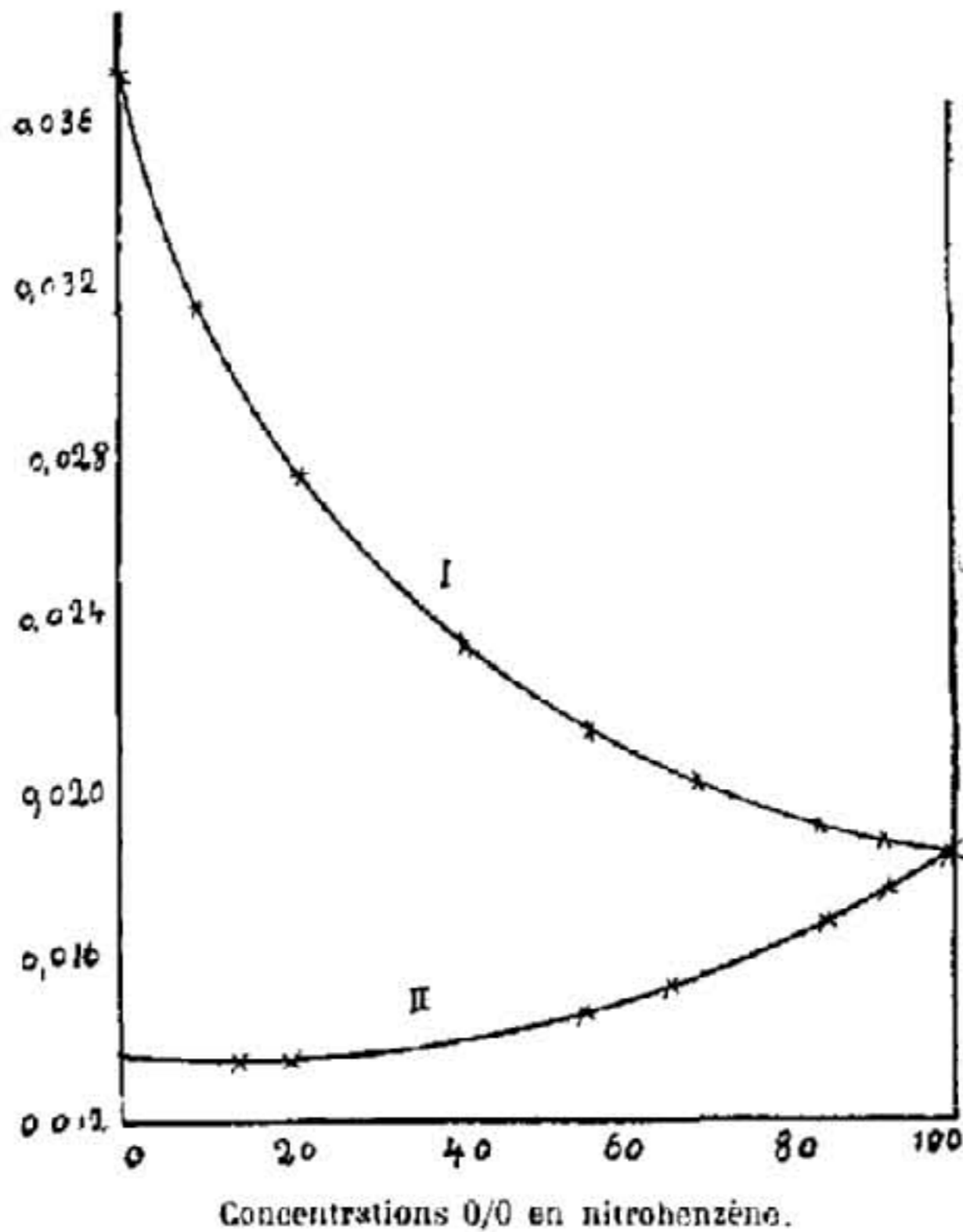


Fig. 1.

Ces mesures (1) démontrent que la courbe des coefficients de viscosité est une *courbe normale* (fig. 1, courbe I) telle que les courbes de viscosité des systèmes binaires dont les constituants ne se combinent pas entre eux ; de même celle des densités est une droite. On peut en conclure que la combinaison moléculaire décelée par la méthode spectrophotométrique est, *même à l'état liquide*, presque complètement dissociée en ses constituants.

Lors du mélange de la *diméthylaniline* avec le nitrobenzène, il se produit une coloration rouge orangé *beaucoup plus intense* que celle du cas précédent. Nous avons aussi appliqué la méthode des coefficients de viscosité et de densité dans le but de déceler la combinaison moléculaire formée entre la diméthylaniline et le nitrobenzène.

La diméthylaniline (Kahlbaum) a été purifiée par distillation. Les résultats de nos déterminations sont inscrits dans le tableau suivant :

TABLEAU II.
Viscosité et densité du système diméthylaniline
+ nitrobenzène à 25°.
K = 0,0002530.

$C^6H^5NO_2$ 0/0.	$C^6H^5N(CH_3)_2$ 0/0.	t_{25} .	d_4^{25} .	η_{25} .
0	100	56,2	0,9542	0,01357
12,39	87,61	54,0	0,9785	0,01337
20,63	79,37	53,5	1,001	0,01355
56,28	43,72	54,8	1,073	0,01488
65,12	34,88	56,0	1,104	0,01565
83,25	16,75	58,8	1,144	0,01702
91,68	8,32	59,2	1,179	0,01766
100	0	60,4	1,199	0,01832

La courbe de coefficients de viscosité de ce système est aussi une *courbe normale* (fig. 1, courbe II) ainsi que celle des densités. De ces mesures, on peut conclure que la combinaison moléculaire formée par la diméthylaniline et le nitrobenzène, de l'existence de laquelle nous fait présumer l'intense coloration rouge orangé qui se produit lors du mélange de ces deux corps, est de même presque complètement dissociée.

Un autre exemple de formation d'un mélange intensivement coloré en rouge orangé, nous est fourni par le système formé par

(1) Ces mesures, à d'autres températures, ont également fait l'objet de déterminations de la part de M. Kremann (*Sitzungsberichte der W. Akademie*, 1907, t. 116, p. 56). Ces recherches nous avaient échappé.

*l' α -mononitronaphtalène et *l' α -naphtylamine. Les deux produits (provenance Schuchardt) étaient purifiés par cristallisation. Les points de fusion ont été déterminés à l'aide d'un thermomètre à mercure dont les indications ont été soigneusement vérifiées. Dans les deux premières colonnes du tableau suivant sont inscrites les concentrations en molécules de deux constituants pour cent molécules du mélange et dans la troisième les points de fusion, dont la détermination, afin d'éviter autant que possible les erreurs, a été répétée deux ou trois fois avec des mélanges récemment préparés.**

TABLEAU III.

*Points de fusion du système α -mononitronaphtalène
+ α -naphtylamine.*

$C^{10}H^7NH^2$ 0/0 en moléc.	$C^{10}H^7NO^2$ 0/0 en moléc.	Points de fusion.
0	100	56,0
17,2	82,8	43,7
21,9	78,1	42,0
37,3	62,7	34,0
46,1	53,9	23,7
46,9	53,1	21,6
48,8	51,2	20,5
50,1	49,9	19,4
51,2	48,8	17,5
52,0	48,0	16,1
54,3	45,7	17,1
70,7	29,3	26,9
83,5	16,5	35,5
100	0	48,2

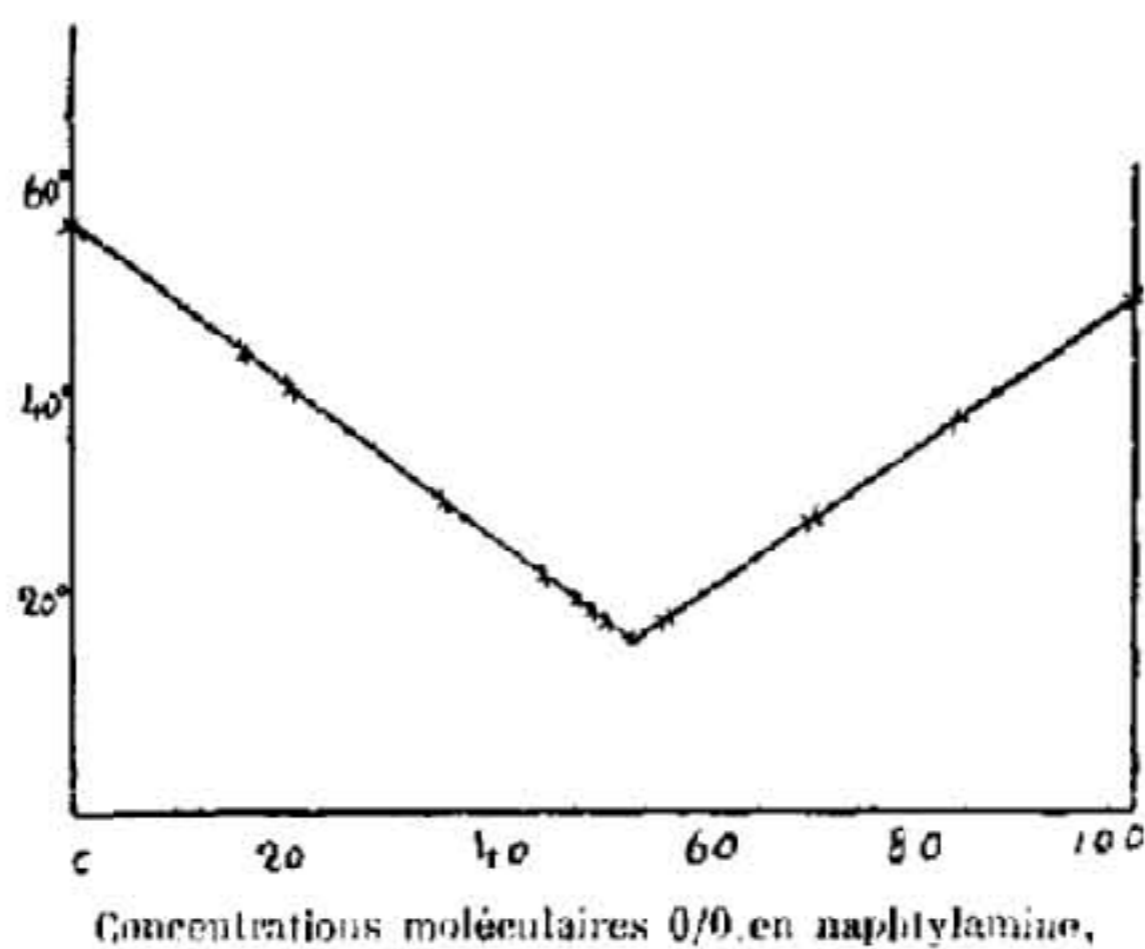


Fig. 2.

La courbe ci-dessus (*fig. 2*), tracée au moyen de ces données, montre que ce système ne donne pas lieu à la formation de combinaisons moléculaires stables à l'état solide. Il n'existe qu'un eutectique correspondant à la concentration moléculaire α -nitronaphtalène 48,0 0/0 et α -naphtylamine 52,0 0/0 et au point de fusion 16°1.

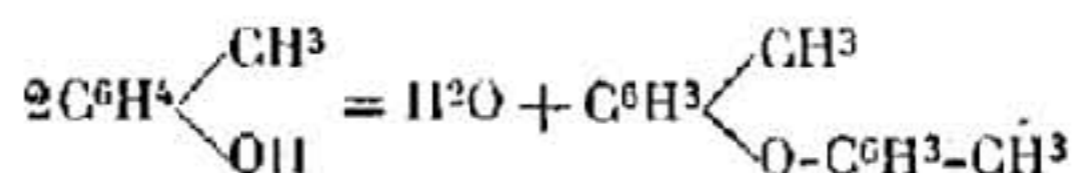
L'ensemble des mesures effectuées jusqu'aujourd'hui sur les corps ci-dessus mentionnés démontre que la coloration rouge orangé remarquée lors du mélange des amines aromatiques (aniline, monométhylaniline, diméthylaniline, α -naphtylamine) et des composés nitrés (nitrobenzène, α -mononitronaphtaline) est probablement due à la formation des combinaisons moléculaires, mais que ces combinaisons sont complètement dissociées à l'état solide (courbes de fusion) et même en très grande partie à l'état liquide (courbe de viscosité et de densité). Les seuls faits, qui démontrent comme probable l'existence de ces combinaisons *très instables*, sont la coloration intense produite pendant le mélange de ces corps, dont le maximum correspond à la concentration 1 mol. : 1 mol., et l'analogie avec les dérivés polynitrés, car Kremann (1) a démontré que les dérivés dinitrés forment avec les amines des combinaisons assez stables et les dérivés trinitrés des combinaisons encore plus stables.

(Athènes, Laboratoire de Chimie de l'Université.)

N° 36. — Dérivés halogénés des oxydes de crésyle ;
par MM. A. MAILHE et M. MURAT.

(9.2.1912)

La préparation des oxydes de crésyle, à partir des crésols, se fait très aisément en appliquant la méthode de Sabatier et Mailhe (2). En dirigeant les phénols sur la thovine à une température convenable, l'on obtient la réaction suivante :



Les dérivés monohalogénés et dihalogénés de ces oxydes sont encore très mal connus. Jusque dans ces dernières années, on ne

(1) KREMANN, *loc. cit.*, 1904, t. 113, p. 39.

(2) SABATIER et MAILHE, *C. R.*, t. 151, p. 492 ; 1910.