

Nous ne croyons pas que cette action puisse être attribuée à des traces d'aluminium que contiendrait le manganèse; en effet, le métal dont nous nous sommes servis a été préparé spécialement pour nous par M. Arrivaut (1), il ne contient pas d'aluminium du moins en quantité chimiquement décelable; d'autre part, même en admettant quelques millièmes d'aluminium, notre métal n'étant pas attaqué, seules pourraient agir les traces infinitésimales de cette impureté situées dans le voisinage de la surface de nos particules de manganèse;

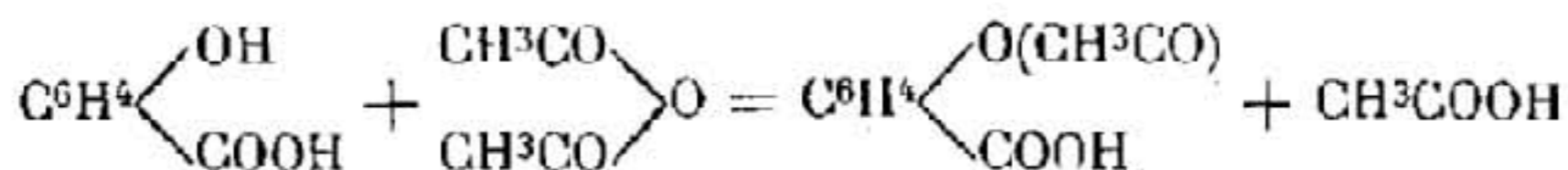
2° Nous croyons intéressant d'avoir pu montrer que les homologues de la benzine donnent très facilement des dérivés de substitution bromés dans le noyau sans nécessiter l'intervention d'un catalyseur.

(Institut chimique de la Faculté des Sciences de Montpellier.)

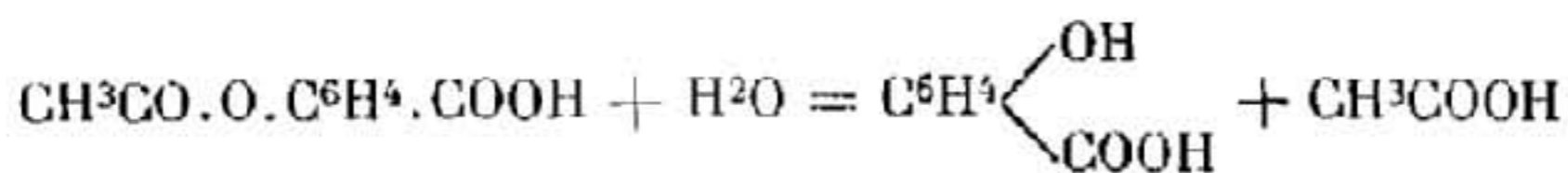
N° 99. — Recherches sur l'aspirine (I). Décomposition de l'aspirine par l'eau; par MM. D. E. TSAKALOTOS et S. HORSCH.

(15.6.1914)

L'acide acétyl-salicylique découvert par Gerhardt (2) peut être facilement préparé par l'action de l'anhydride de l'acide acétique sur l'acide salicylique :



Le produit ainsi obtenu, très utilisé en pharmacie sous le nom d'aspirine, est en solution aqueuse un corps instable, car il se décompose sous l'influence de l'eau en acide acétique et en acide salicylique :



L'étude de cette décomposition de l'aspirine par l'eau seule ou en présence d'acides (chlorhydrique, sulfurique, acétique, citrique) est l'objet de cette note.

Pour suivre cette décomposition, la méthode que nous avons de prime abord choisie était de doser l'acide salicylique, libéré pendant la décomposition de l'aspirine, par une méthode colorimé-

(1) G. ARRIVAUT, *Thèse*, Bordeaux, 1907.

(2) GERHARDT, *Annalen der Chemie*, t. 87, p. 162. — KRAUT, *id.*, t. 150, p. 9.

trique en utilisant la réaction bien connue de cet acide avec le perchlorure de fer.

Mais nous avons observé que la coloration violette qu'on obtient par cette réaction est très influencée par la présence d'acides qui, même à de faibles quantités, la détruisent quand elle n'est pas encore très prononcée. C'est pour la même cause que quelques aspirines du commerce, qui contiennent de l'acide salicylique libre ne réagissent pas avec le perchlorure de fer, car elles contiennent en même temps de l'acide acétique libre.

La méthode de dosage à laquelle nous nous sommes arrêtés est celle du dosage de l'acidité. D'après l'équation (2), les produits de décomposition totale doivent avoir une acidité deux fois plus grande que celle de l'aspirine. Cette variation de l'acidité pendant la décomposition de l'aspirine a été déterminée par une solution N/50 de soude caustique. Comme indicateur, nous avons utilisé la phtaléine du phénol.

Comme dissolvant de l'aspirine, nous ne pouvons pas utiliser un mélange d'alcool et d'eau car l'alcool agit sur les acides formés pendant la décomposition. Nous avons été obligés d'utiliser comme dissolvant l'eau pure, dans laquelle la dissolution se produit assez lentement et on ne peut pas suivre le début de la décomposition.

Les diverses solutions étudiées ont été préparées de la manière suivante : 5 gr. d'aspirine ont été mélangés avec 2^l,5 d'eau distillée. Pour faciliter la dissolution, le mélange a été fortement agité; après une heure environ, la dissolution est complète. La solution ainsi obtenue est très vite filtrée et ensuite divisée en cinq parties de 500 cc. chacune. A la première de ces parties, on ajoute 500 cc. d'eau distillée, à la seconde 500 cc. de solution N/10 d'acide chlorhydrique, à la troisième 500 cc. de solution N/10 d'acide sulfurique, à la quatrième 500 cc. de solution N/10 d'acide acétique et à la cinquième 500 cc. de solution N/10 d'acide citrique. On obtient ainsi les solutions aqueuses de la composition suivante (pour mille).

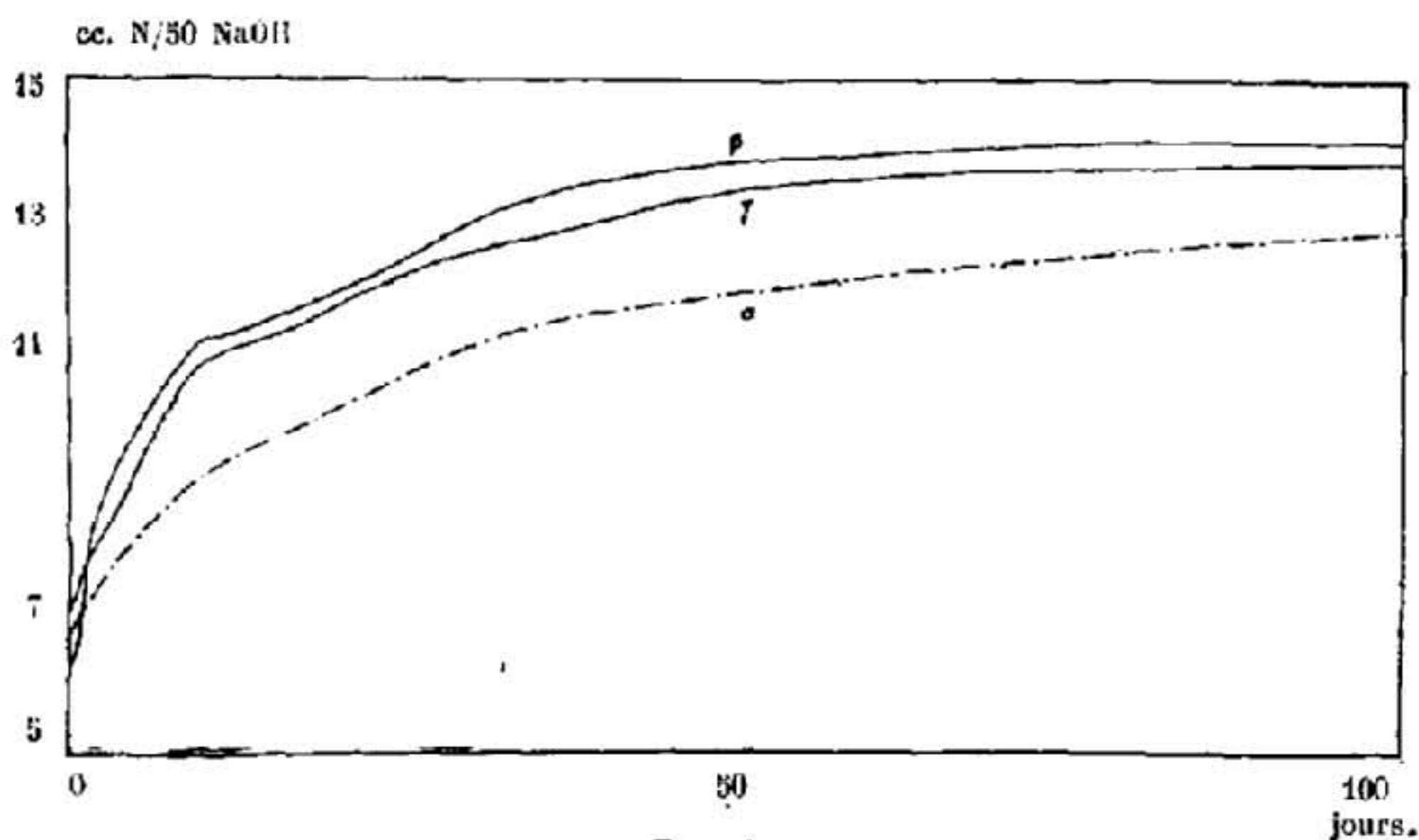
Solution.	Aspirine.	Acide.
I.....	1 gramme.	—
II.....	1 —	1 ^{gr} ,82 HCl
III.....	1 —	2 ^{gr} ,45 H ² SO ⁴
IV.....	1 —	3 ^{gr} ,00 ac. acétique.
V.....	1 —	3 ^{gr} ,20 ac. citrique.

De chacune de ces solutions ont été prélevés dans différents intervalles de temps 25 cc. et titrés par une solution N/50 de soude caustique.

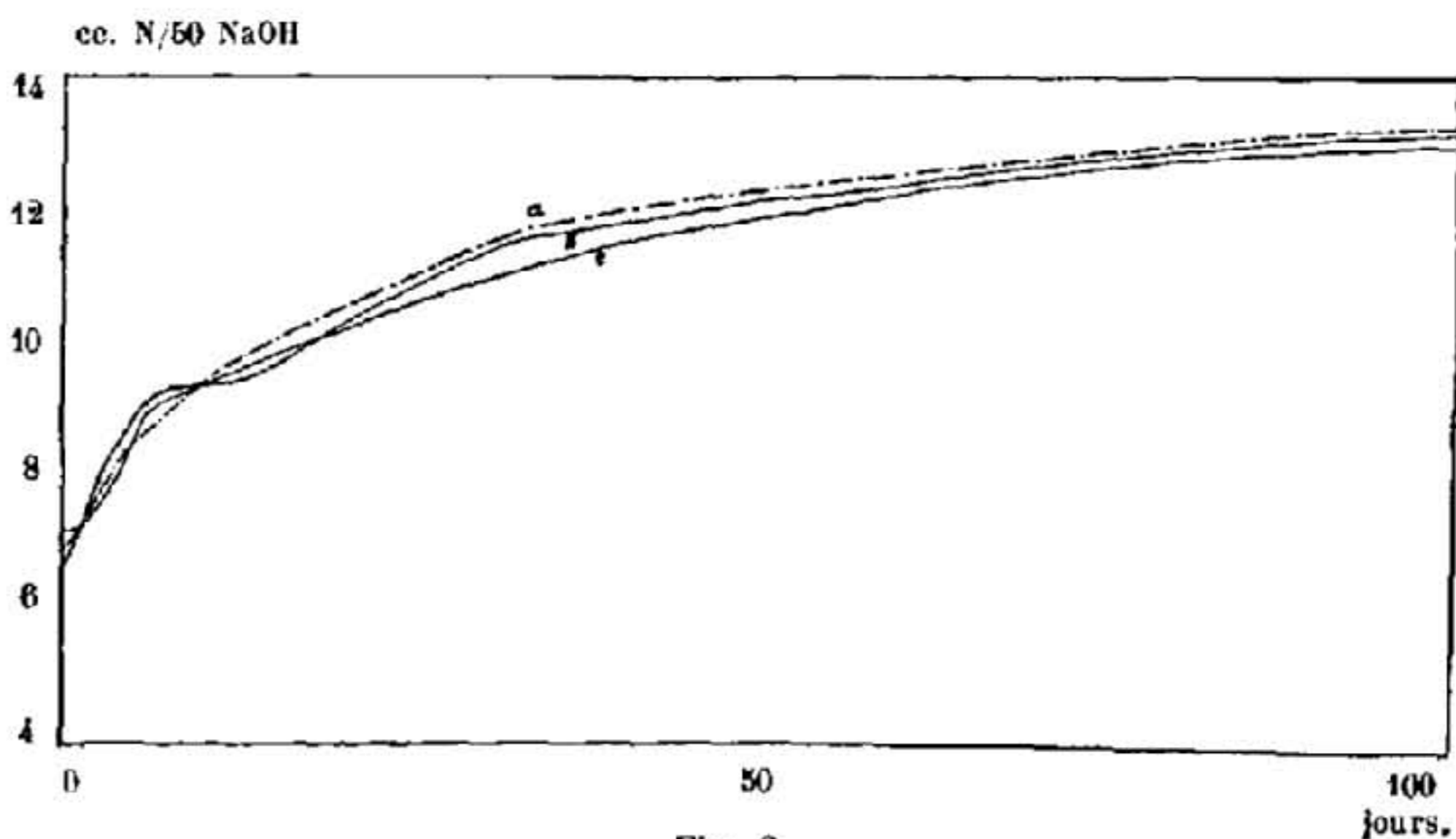
TABLE. — Décomposition de l'aspirine par l'eau.

	SOLUTION I.		SOLUTION II.		SOLUTION III.		SOLUTION IV.		SOLUTION V.	
	Heures.	Cent. cubes : N/50 NaOH	Heures.	Cent. cubes : N/50 NaOH	Heures.	Cent. cubes : N/50 NaOH	Heures.	Cent. cubes : N/50 NaOH	Heures.	Cent. cubes : N/50 NaOH
4 octobre	h. m. 10 40	6,7	h. m. 10 45	6,3	h. m. 10 52	6,7	h. m. 10 57	6,5	h. m. 11 2	6,9
4 —	19 10	6,85	19 17	7,1	19 24	7,3	19 30	7,0	19 36	7,0
5 —	10 48	7,1	10 55	7,9	11 3	7,8	11 11	7,1	11 20	7,05
5 —	17 15	7,2	17 25	8,0	17 44	8,0	17 52	7,5	18 30	7,5
7 —	9 40	7,65	9 47	8,7	9 54	8,5	10 2	8,0	10 9	7,6
8 —	10 45	8,0	10 53	9,4	11 0	9,7	11 7	8,1	11 15	7,9
9 —	11 13	8,2	11 19	9,7	12 6	9,3	12 15	8,6	12 28	8,4
10 —	18 23	8,45	18 33	10,0	18 50	9,7	18 56	8,8	19 2	8,5
14 —	14 54	9,0	15 3	10,7	15 40	10,5	15 22	8,85	15 29	9,0
17 —	11 52	9,3	12 2	10,95	12 14	10,6	12 26	9,0	12 33	9,2
26 —	14 40	10,15	14 47	11,85	14 56	11,7	15 5	10,1	15 11	9,9
3 novembre	10 41	10,9	10 51	12,5	11 0	12,1	11 5	10,8	11 12	10,3
15 —	16 20	11,3	—	—	16 34	12,6	16 40	11,0	16 47	10,9
9 décembre	16 50	11,9	—	—	17 17	13,35	—	—	17 33	11,7
6 janvier	12 2	12,4	—	—	12 19	13,4	12 28	12,2	12 34	12,1

Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau ci-contre et les figures 1 et 2. Pour rendre ces résultats plus comparables



α : Aspirine.
 β : Aspirine + Acide chlorhydrique
 γ : Aspirine + Acide sulfurique.



α : Aspirine.
 β : Aspirine + Acide acétique.
 γ : Aspirine + Acide citrique.

entre eux, on a soustrait des solutions II, III, IV et V les cc. de soude correspondant à l'acide contenu dès le début.

Des résultats obtenus, on peut tirer les conclusions suivantes :

1° La décomposition de l'aspirine par l'eau, à la température ordinaire, est très lente; elle est presque totale après 100 jours environ;

2° Les acides (ions H) exercent une influence catalytique sur cette décomposition. Elle est accélérée par les acides chlorhydrique (*fig. 1*, courbe β) et sulfurique (*fig. 1*, courbe γ) et cette accélération est plus grande avec l'acide le plus fort, l'acide chlorhydrique;

3° L'acide acétique (*fig. 2*, courbe δ) jusqu'au huitième jour environ accélère aussi la décomposition, tandis qu'après ce temps il agit en diminuant la vitesse de la décomposition. Dans le premier intervalle de temps, l'action catalytique des ions hydrogène est prédominante, tandis qu'au second le ralentissement est dû à la réaction inverse;

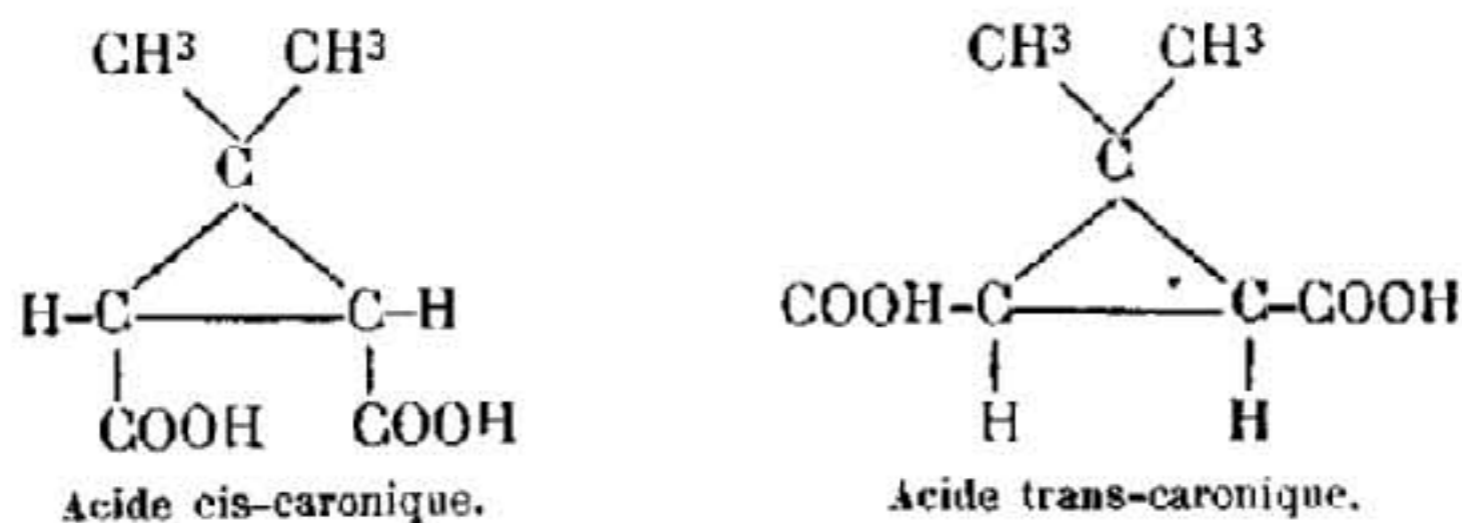
4° L'acide citrique (*fig. 2*, courbe ϵ) agit environ de la même façon que l'acide acétique. Le ralentissement, qui dans ce cas est plus grand, peut être aussi interprété par l'admission d'une action de l'acide citrique sur l'acide salicylique analogue à celle de l'acide acétique.

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

N° 100. — Sur l'acide *cis*-caronique et quelques-uns de ses dérivés; par M. R. LOCQUIN.

(18.6.1914)

MM. A. von Baeyer et W. Ipatieff (1) ont montré que, par oxydation permanganique de la carone, il se forme deux acides bibasiques en $C^7H^{10}O^4$ que ces auteurs considérèrent comme les deux modifications stéréoisomériques de l'acide gem-diméthylcyclopropane-dicarbonique; ils les appelèrent respectivement acide *cis*-caronique et acide *trans*-caronique et les représentèrent par les formules ci-dessous :



(1) A. VON BAEYER et W. IPATIEFF, *D. ch. G.*, 1899, t. 29, p. 2795.