

M. Ch. Astruc communique quelques observations au sujet de la transformation de l'antipyrine en diantipyrineméthane par l'aldéhyde formique.

Ainsi que l'auteur l'a déjà indiqué (1), la méthode du Codex, prescrivant l'emploi de l'aldéhyde formique dans la recherche de l'antipyrine mêlée au pyramidon, peut amener des erreurs, dues à ce que le pyramidon est insoluble dans les solutions moyennement concentrées de chlorhydrate d'ammoniaque, et cristallise, par suite, au moment où l'on sature, par l'ammoniaque, l'acide chlorhydrique ajouté au mélange.

La quantité de diantipyrineméthane fournie par un poids déterminé d'antipyrine diminue, en outre, quand la concentration de l'acide chlorhydrique employé augmente, et cette quantité diminue, également, quand le temps de chauffe est prolongé.

Enfin l'intervention d'un acide n'est pas indispensable pour obtenir, à chaud, la transformation de l'antipyrine, exempte de pyramidon, en diantipyrineméthane, par l'aldéhyde formique; elle se produit, en effet, en quelques minutes, avec l'eau seule, dans un vase en platine ou dans un vase en verre préalablement lavé à l'acide chlorhydrique bouillant et non susceptible, par suite, de céder une trace d'alcali pendant l'opération.

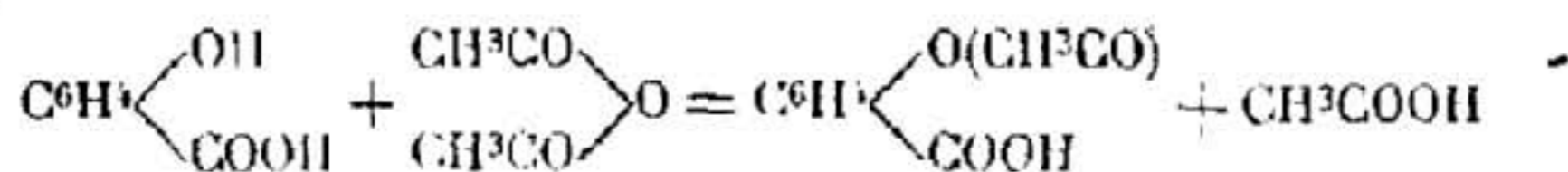
M. ECHSNER DE CONINCK présente quelques observations sur des salicylates de plomb, de cuivre, hydratés, basiques, etc.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 23. — Recherches sur l'aspirine (II). La formation de l'aspirine; par MM. D. E. TSAKALOTOS et S. HORSCH.

(26.4.1915)

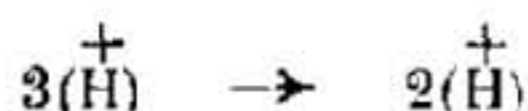
L'étude de la formation de l'aspirine (acide acétyl-salicylique) par l'action de l'anhydride acétique sur l'acide salicylique selon l'équation :



(1) *Bull. Soc. Chim.* (3), t. 37, p. 6.

en solution benzénique et en fonction du temps et de la température est l'objet de la présente note.

Les produits, qui composent la première partie de cette équation, dissous dans l'eau, donnent trois molécules d'acide (1 mol. d'acide salicylique et 2 mol. d'acide acétique), tandis que ceux de la seconde n'en donnent que deux (1 mol. d'acide acétyl-salicylique et 1 mol. d'acide acétique). La transformation, qu'on aurait à suivre en fonction du temps, se présente donc par le schéma :



Les expériences ont été faites en mettant dans des bouteilles un poids déterminé d'acide salicylique (environ 1 mol.) dissous dans le benzène et en y ajoutant un poids déterminé d'anhydride acétique (environ 1 mol.). La variation de l'acidité, pendant la formation de l'aspirine, a été déterminée par une solution $\frac{\text{N}}{50}$ normale d'hydrate de baryte. Comme indicateur, nous avons utilisé la phtaléine du phénol. On prélevait des bouteilles, à différents intervalles de temps, 5 cc. de la solution benzénique, à l'aide d'une pipette, et on titrait de suite avec la solution de l'hydrate de baryte.

Les températures auxquelles cette réaction a été étudiée sont de 25°, 30° et 50°. La constance de la température a été obtenue par un thermo-régulateur à toluène.

L'évaluation des constantes de la vitesse de la réaction a eu lieu d'après la formule :

$$\frac{\log a_t + \log (a_0 - a_f) - \log a_0 - \log (a_t - a_f)}{a_f \cdot t} = 0,1313 K$$

a_t indique le titre du mélange de réaction, c'est-à-dire le nombre des centimètres cubes de solution $\frac{\text{N}}{50}$ d'hydrate de baryte, qui sont nécessaires à la neutralisation de la quantité prélevée au temps t , a_0 le titre primitif, a_f le titre extrême, et K la constante de vitesse des réactions du deuxième ordre.

Il est à remarquer qu'il a été impossible d'éviter deux causes

d'erreurs; l'une provenant de l'incertitude que la fin de la titration présentait et la seconde de l'hydratation de l'anhydride acétique pendant la durée des expériences.

Dans les tables suivantes, les résultats de nos mesures sont indiqués. La première colonne de ces tables indique le temps en minutes, la seconde les centimètres cubes de la solution $\frac{N}{50}$ d'hydrate de baryte nécessaires à la neutralisation de la quantité prélevée, et la troisième les constantes de réaction.

TABLEAU I.

Vitesse de formation de l'aspirine à 25°.

1^{er}, 3802 acide salicylique dissous dans 173^{cc},6 de benzène.

1^{er}, 2033 anhydride acétique dissous dans 173^{cc},8 de benzène.

Temps.	Centimètres cubes N/50 Ba(OH) ² .	Valeurs de K.
4	23,25	—
30	22,55	0,000161
62	22,0	0,000146
105	21,4	0,000135
150	20,65	0,000146
240	19,8	0,000137
312	19,1	0,000144
408	18,35	0,000152
487	17,9	0,000157
567	17,65	0,000153
1480	16,4	—
3520	16,4	—
Moyenne		0,000148

TABLEAU II.

Vitesse de formation de l'aspirine à 30°.

0^{er}, 5000 acide salicylique dissous dans 110 cc. de benzène.

0^{er}, 4351 anhydride acétique dissous dans 110 cc. de benzène.

Temps.	Centimètres cubes N/50 Ba(OH) ² .	Valeurs de K.
30	13,1	—
120	12,2	0,000214
201	11,7	0,000217
280	11,2	0,000240
425	10,7	0,000240
646	10,1	0,000274
951	9,8	0,000288
3850	9,6	—
4710	9,6	—
Moyenne		0,000246

TABLEAU III.

*Vitesse de formation de l'aspirine à 50°.*0^{gr},5000 acide salicylique dissous dans 110 cc. de benzène.0^{gr},4347 anhydride acétique dissous dans 110 cc. de benzène.

Temps.	Centimètres cubes N/50 Ba(OH) ² .	Valeurs de K.
4	13,1	—
30	12,05	0,00114
60	11,4	0,00115
90	11,0	0,00113
210	10,3	0,00116
674	10,1	—
1850	10,1	—
Moyenne		0,00115

De ces mesures, on conclut que la vitesse de la formation de l'aspirine, par l'action de l'anhydride acétique sur l'acide salicylique, est celle d'une réaction du 2^e ordre.

Le coefficient de température pour 10°, calculé à l'aide de valeurs de constante de réaction à 30° et à 50° :

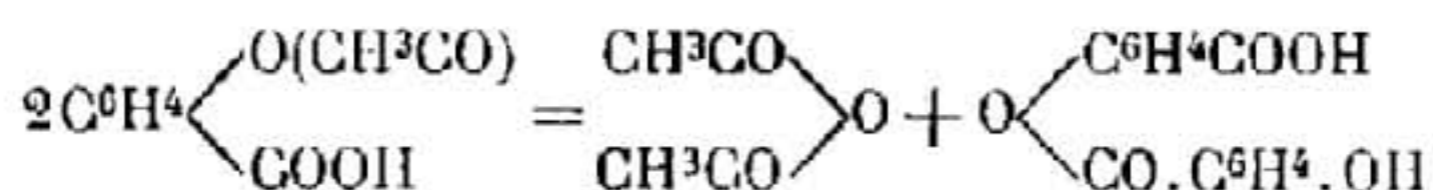
$$K_{30^\circ} = 0,000246 \text{ (moyenne)}$$

$$K_{50^\circ} = 0,00115 \text{ (moyenne)}$$

est: *coefficient de température pour 10° = 2,2.*

La valeur de ce coefficient est conforme à la règle de van't Hoff, d'après laquelle une élévation de température de 10° rend la vitesse de réaction 2-3 fois plus grande.

L'accélération de la vitesse de formation de l'aspirine avec la température a une limite, car au-dessus de 90° l'aspirine formée commence à se décomposer (avec une vitesse appréciable) d'après l'équation :



en anhydride acétique et en acide salicylo-salicylique.

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

N° 24. — Nitration de la diméthyl-m-phénétidine; par Frédéric REVERDIN.

(8.4.1915)

Il a été souvent constaté que les combinaisons aromatiques renfermant un ou plusieurs groupes « éthoxy » ou « éthyle » ne se comportent pas, dans certaines réactions, de la même manière que les combinaisons analogues renfermant un ou plusieurs groupes « méthoxy » ou « méthyle ».

L'étude comparative de telles substances présente donc un certain intérêt, car elle peut conduire à faire un choix judicieux des combinaisons à mettre en réaction ou des conditions à observer pour la préparation de composés encore inconnus.

Je rappellerai, à cette occasion, que, lorsqu'on nitre, par exemple, l'acide diéthyl-p-aminobenzoïque ou son éther éthylique, il se forme un dérivé mononitré de l'acide monoéthylaminobenzoïque ou de son éther, un des radicaux alcooliques liés à l'azote étant éliminé, tandis que dans les mêmes conditions l'acide diméthyl-p-aminobenzoïque ou son éther méthylique fournissent un dérivé mononitré dans lequel les deux résidus alcoo-