

---



---

## BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

---

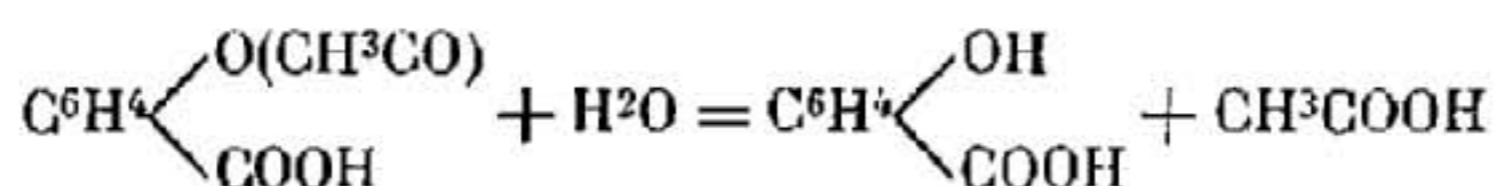
### MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

---

N° 51. — Recherches sur l'aspirine (III).  
Anomalies de la décomposition de l'aspirine par l'eau ;  
par MM. D. E. TSAKALOTOS et S. HORSCH.

(3.10.1915).

Dans une note précédente (1), nous avons étudié la décomposition de l'aspirine par l'eau en acide acétique et en acide salicylique :



à la température ordinaire.

Des données numériques obtenues on peut calculer la constante de vitesse de réaction d'après la formule :

$$\frac{\log (A - a_0) - \log (A - a_t)}{0,4343 t} = K$$

$a_t$  indique le titre du mélange de réaction, c'est-à-dire le nombre de centimètres cubes de solution N/50 normale de soude caustique, qui sont nécessaires pour la neutralisation de la quantité (25 cc.) prélevée au temps  $t$ ,  $a_0$  le titre primitif ( $a_0 = 6,6$ ),  $A$  le titre extrême ( $A = 13,2$ ) et  $K$  la constante des réactions du premier ordre.

D'après les résultats, on remarque que la constante de réaction prend des valeurs de 0,0000412 à 0,0000157 et passe par deux valeurs minimum, aux temps  $t = 4293$  et  $t = 31953$ .

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), t. 45, p. 748; 1914.

TABLEAU I.

Vitesse de la décomposition de l'aspirine par l'eau  
à la température ordinaire.

Temps.	Centimètres cubes N/50 NaOH.	Valeurs de K.	Valeurs de $\frac{\Delta C}{\Delta t}$ .
min. 33	6,7	—	—
543	6,85	0,0 <sub>4</sub> 412	0,0 <sub>3</sub> 294
1481	7,1	0,0 <sub>4</sub> 438	0,0 <sub>3</sub> 266
1868	7,2	0,0 <sub>4</sub> 436	0,0 <sub>3</sub> 258
4293	7,65	0,0 <sub>4</sub> 371	0,0 <sub>3</sub> 202
5798	8,0	0,0 <sub>4</sub> 387	0,0 <sub>3</sub> 239
7266	8,2	0,0 <sub>4</sub> 363	0,0 <sub>3</sub> 136
9136	8,45	0,0 <sub>4</sub> 345	0,0 <sub>3</sub> 133
14687	9,0	0,0 <sub>4</sub> 298	0,0 <sub>4</sub> 991
18825	9,3	0,0 <sub>4</sub> 272	0,0 <sub>4</sub> 725
31953	10,15	0,0 <sub>4</sub> 237	0,0 <sub>4</sub> 647
43234	10,9	0,0 <sub>4</sub> 241	0,0 <sub>4</sub> 665
60853	11,3	0,0 <sub>4</sub> 202	0,0 <sub>4</sub> 227
95443	11,9	0,0 <sub>4</sub> 169	0,0 <sub>4</sub> 173
135475	12,4	0,0 <sub>4</sub> 157	0,0 <sub>4</sub> 124

Cette anomalie est encore plus évidente si on calcule la variation de concentration  $\Delta C$  en fonction de la variation du temps  $\Delta t$ .

Les valeurs  $\frac{\Delta C}{\Delta t}$  sont indiquées dans la quatrième colonne du tableau I. On remarque de nouveau le passage de ces valeurs par deux minima aux temps  $t=4293$  et  $t=31953$ .

Vue la lenteur de la décomposition de l'aspirine par l'eau à la température ordinaire, nous avons été obligés de faire les mesures ci-dessus mentionnées sans thermostat. On pouvait donc objecter que les anomalies observées seraient dues à des variations de température. Pour éviter cette objection, nous avons repris l'étude de la décomposition de l'aspirine par l'eau à température constante à 2/10 de degré. La constance de la température a été obtenue par un thermo-régulateur à toluène.

Dans le tableau II sont indiqués les résultats de nos mesures à 50°. La première colonne de cette table contient le temps en minutes, la seconde les centimètres cubes d'hydrate de baryte nécessaires à la neutralisation de la quantité prélevée (25 cc.) et la troisième les valeurs de  $\frac{\Delta C}{\Delta t}$ .

TABLEAU II.

*Vitesse de la décomposition de l'aspirine par l'eau à 50°.*

Temps.	Centimètres cubes N/50 Ba(OH) <sup>2</sup> .	Valeurs de $\frac{\Delta C}{\Delta t}$ .
min.		
67	7,75	—
84	7,85	0,00588
103	7,95	0,00526
130	8,1	0,00186
165	8,2	0,00286
248	8,5	0,00361
276	8,75	0,00893
309	8,75	0,00000
345	8,8	0,00139
375	8,9	0,00333
418	9,1	0,00465
480	9,3	0,00322
557	9,45	0,00194

Les mêmes mesures ont été faites à la température de 60° et elles sont indiquées dans le tableau III.

TABLEAU III.

*Vitesse de la décomposition de l'aspirine par l'eau à 60°.*

Temps.	Centimètres cubes N/50 Ba(OH) <sup>2</sup> .	Valeurs de $\frac{\Delta C}{\Delta t}$ .
min.		
7	7,2	—
23	7,6	0,0250
67	8,25	0,0147
88	8,3	0,00238
169	9,2	0,0102
301	10,25	0,0079
363	10,65	0,0064
505	10,65	0,0000
706	11,2	0,0027
760	11,25	0,0009
∞	14,05	—

D'après ces données numériques, on remarque de nouveau que les valeurs de  $\frac{\Delta C}{\Delta t}$  passent par deux valeurs minimum, à la température de 50° environ aux temps  $t = 130$  et  $t = 309$  minutes et à la température de 60° environ aux  $t = 88$  et  $t = 505$ .

Une autre série des mesures faites à 23° nous a démontré le premier minimum bien exprimé même dans la quantité de centimètres cubes d'hydrate de baryte nécessaires à neutraliser la quantité prélevée (25 cc.) de solution d'aspirine aux différents intervalles de temps.

TABLEAU IV.

*Vitesse de la décomposition de l'aspirine par l'eau à 23°.*

Jours.	Heures.	Centimètres cubes N/30 Ba(OH) <sup>2</sup> .
28 août	h. m. 12 25	7,0
29 —	9 43	7,6
29 —	17 51	8,0
30 —	12 30	8,0
30 —	18 50	8,0
31 —	9 38	8,7

Nous avons aussi étudié la variation de l'état ionique de la solution aqueuse d'aspirine (environ 1,1 pour mille) en mesurant les variations de conductibilité électrique en fonction du temps à la température de 50°.

La conductibilité électrique était mesurée par la méthode du pont de Wheastone. La solution aqueuse d'aspirine était placée dans un réservoir fermé par un bouchon de liège. Le tableau V contient les valeurs de résistance (R) intercalées dans le rhéostat, les valeurs de  $a$  mesurées directement sur le pont, les valeurs de

$$b = \frac{a}{1000 - a}, \text{ et les valeurs de } \frac{\Delta b}{\Delta t}.$$

TABLEAU V.

*Conductibilité électrique de la solution aqueuse d'aspirine  
(1,1 pour mille) à 50°.*

Temps.	R.	a.	b.	$\frac{\Delta b}{\Delta t}$
min.				
65	240	424,2	0,7367	—
75	"	425,0	0,7391	0,0 <sub>3</sub> 2400
84	"	426,4	0,7433	0,0 <sub>3</sub> 4666
125	"	432,1	0,7608	0,0 <sub>3</sub> 4268
150	"	435,1	0,7702	0,0 <sub>3</sub> 3760
170	"	437,7	0,7784	0,0 <sub>3</sub> 4100
200	"	442,2	0,7927	0,0 <sub>3</sub> 4766
220	"	444,6	0,8005	0,0 <sub>3</sub> 3900
240	"	447,0	0,8083	0,0 <sub>3</sub> 3900
261	"	449,4	0,8162	0,0 <sub>3</sub> 3762
283	"	452,5	0,8265	0,0 <sub>3</sub> 4682
303	"	455,0	0,8349	0,0 <sub>3</sub> 4200
323	"	457,0	0,8416	0,0 <sub>3</sub> 3350
344	"	459,1	0,8488	0,0 <sub>3</sub> 3428
359	"	460,9	0,8549	0,0 <sub>3</sub> 4066
385	"	463,8	0,8650	0,0 <sub>3</sub> 3884
404	"	465,7	0,8716	0,0 <sub>3</sub> 3173
425	"	467,8	0,8790	0,0 <sub>3</sub> 3521
445	"	469,6	0,8854	0,0 <sub>3</sub> 3200
465	"	471,5	0,8921	0,0 <sub>3</sub> 3350
490	"	474,3	0,9022	0,0 <sub>3</sub> 4020
506	"	475,4	0,9062	0,0 <sub>3</sub> 2500

Les valeurs de  $\frac{\Delta b}{\Delta t}$  présentent aussi de minima, dont deux, aux temps environ  $t=150$  et  $t=323$ , correspondent aux minima observés dans les mêmes temps (à 50°) par le dosage volumétrique.

#### *Conclusions.*

La vitesse de la décomposition de l'aspirine par l'eau mesurée à la température ordinaire (20°), à 50°, et à 60° présente deux valeurs minimum. Cette décomposition constitue un des rares exemples des réactions, dont la vitesse passe par des valeurs minimum. Le premier cas d'une anomalie de ce genre a été remar-

qué par Wijs (1) dans ses études classiques sur la saponification de l'acétate de méthyle par l'eau.

La décomposition de l'aspirine par l'eau est une réaction *très compliquée*, comme le démontre l'étude cinétique de cette réaction. En grande partie, les anomalies (minima) que cette réaction présente sont probablement dues à l'action catalytique des ions (H) et des ions (OH)

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

N° 52. — Sur la *m*-phénétidine et quelques-uns de ses dérivés ;  
par MM. Frédéric REVERDIN et J. LOKIETEK.

(27.9.1915).

PREMIÈRE PARTIE

La première mention de la *m*-phénétidine se trouve dans un mémoire de W. Staedel (2), qui l'a décrite simplement comme une base volatile et qui l'avait préparée sans doute par réduction au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique, de l'éther éthylique, du *m*-nitrophénol; il en décrit, en effet, le chlorostannate et avait également préparé le bromhydrate. La même année, von Baur et W. Staedel (3) ont obtenu la diméthyl-*m*-phénétidine en faisant réagir l'alcool méthylique sur le bromhydrate de la base et ont, à cette occasion, décrit la nitrosodiméthyl-*m*-phénétidine.

En 1885, Wagner (4) fit une description plus complète de la *m*-phénétidine, de quelques-uns de ses sels et aussi de son dérivé diméthylé préparé par méthylation au moyen de l'iodure de méthyle.

Enfin, le Dr Majert (5) en a breveté les dérivés du glycocole.

En résumé, la phénétidine a été peu étudiée jusqu'ici et beaucoup moins que ses isomères ortho et para.

Le fait que la matière première qui peut servir à sa fabrication, le *m*-aminophénol, est devenue un produit technique, nous a engagés à étudier de nouveau la préparation de la *m*-phénétidine, à la caractériser par la description de quelques dérivés nouveaux et à examiner tout spécialement la nitration de son dérivé acé-

1) Wijs, *Zeitschr. f. phys. Chem.*, t. 12, p. 514; 1893.

(2) *D. ch. G.*, t. 16, p. 28; 1883.

(3) *Ibid.*, t. 16, p. 32; 1883.

(4) *J. f. pr. Ch.* (2), t. 32, p. 70; 1885.

(5) *Brevet Allemand* 59121 du 18 décembre 1890. — FRIEDLAENDER, t. 3, p. 916-918.