

di-isopropényle, il résulte de la déshydratation complète de la pinacone. Sa présence, jointe à celle de la pinacone inaltérée, donne la raison pour laquelle dans cette préparation le rendement en pinacoline ne peut être quantitatif.

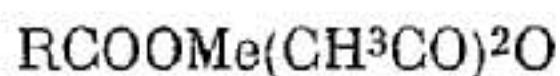
Ce travail a été fait au laboratoire de chimie organique de la Sorbonne sous la bienveillante direction du regretté M. Bouveault à la mémoire duquel nous sommes heureux de rendre hommage.

**N° 84. — Combinaisons mixtes entre sels et anhydrides des acides gras ; par M. D. E. TSAKALOTOS.**

(25.4.1910).

Gerhardt a le premier préparé une combinaison double entre l'acétate de potassium et l'anhydride de l'acide acétique,  $(C^2H^3O)^2O + 2C^2H^3O^2K$ . Récemment, le professeur Franzen (1) a démontré que d'autres acétates (Na, Li, Cs, Rb) se combinent aussi avec l'anhydride de l'acide acétique et forment des combinaisons doubles de la formule  $(CH^3CO)^2O.2CH^3COOMe$  et dans le cas où Me est le potassium ou le sodium, ils forment en outre des combinaisons de la formule  $(CH^3CO)^2O.CH^3COOMe$ , sans pouvoir préciser les conditions de la formation de l'une ou de l'autre de ces combinaisons.

Les expériences ci-dessous démontrent que non seulement les acétates, mais aussi ce qui, *a priori*, ne paraissait pas vraisemblable, tous les autres sels des acides gras (formiates, propionates, butyrates, valérianiates) peuvent se combiner avec l'anhydride de l'acide acétique pour former des combinaisons moléculaires *mixtes* de la formule générale :



(R = H, C<sup>2</sup>H<sup>5</sup>, C<sup>3</sup>H<sup>7</sup>, C<sup>4</sup>H<sup>9</sup>, ...).

Quoique nous ayons modifié nos expériences par divers procédés (cristallisation dans le vide, sur l'acide sulfurique, dissolution et recristallisation successive), nous n'avons pu obtenir des combinaisons analogues à celles préparées par Franzen, lesquelles auraient la composition  $[RCOOME]^2(CH^3CO)^2O$ .

Ces combinaisons doubles sont cristallisées en fines aiguilles incolores, d'une forte double réfraction ; symétrie rhombique avec apparition d'une bissectrice. Exposées pendant quelques minutes

(1) FRANZEN, *D. ch. G.*, 1908, t. 41, p. 3641.

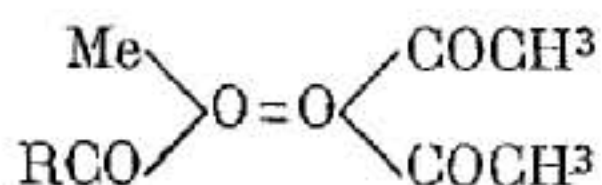
à l'air et examinées de nouveau au microscope elles se trouvent transformées en cubes (1).

Aussi, chauffées à 80°, sans changer de forme extérieure, leur masse devient isotrope. On suit très nettement ce phénomène à l'aide du microscope de Lehmann; on voit alors qu'en chauffant légèrement, les couleurs de la double réfraction disparaissent subitement, tandis que la forme extérieure des aiguilles reste intacte. Ces cristaux isotropes fondent vers 150° et la masse liquide commence aussitôt à entrer en ébullition. Après qu'une partie du liquide a été évaporée, le reste se solidifie partiellement en cristaux anisotropes et chauffé à une température supérieure, le tout se solidifie en masse amorphe.

La transformation des aiguilles anisotropes en cristaux isotropes est très probablement due, dans les deux cas, à une transformation chimique selon le schéma :



La formule de constitution la plus probable de ces combinaisons moléculaires mixtes serait selon les théories modernes.



ce qui est d'accord avec l'association que les acides gras (2) d'une part et l'anhydride de l'acide acétique (3) de l'autre présentent à l'état isolé.

*Formiate de sodium-anhydride acétique*  $\text{HCOONa} \cdot (\text{CH}^3\text{CO})^2\text{O}$

5 gr. de formiate de sodium anhydre finement pulvérisé et 80 cmc. d'anhydride d'acide acétique sont chauffés à ébullition pendant vingt minutes et filtrés. Pendant le refroidissement du liquide se déposent des cristaux de la combinaison double qui sont ensuite filtrés, lavés avec très peu d'anhydride d'acide acétique et d'éther et séchés sur une plaque poreuse dans un exsiccateur.

*Analyse.* — 0<sup>gr</sup>,766 de substance neutralisent 89<sup>cmc</sup>,6 N/10  $\text{Ba}(\text{OH})^2$ .

$\text{HCOONa}(\text{CH}^3\text{CO})^2\text{O}$  : anhydride calculé, 59,98; anhydride trouvé, 59,40.

(1) Nous sommes redevables de ces déterminations cristallographiques à l'amabilité de M. C. Ktenas.

(2) Cf. TSAKALOTOS, *C. R.*, 15 juin 1908.

(3) KURBATOW, *Zentralblatt*, 1909, p. 635.



Cristaux en aiguilles fines de symétrie rhombique. Exposés pendant quelques minutes à l'air ils se transforment en cubes.

Les cristaux commencent à se ramollir à 82° et leur masse devient opaque; vers 114° elle commence à devenir transparente et à 154° la fusion de cristaux devient complète. A 174° le liquide entre en ébullition et aussitôt après qu'une partie du liquide s'est évaporée le reste commence à se solidifier de nouveau; enfin à 185° toute la masse est solidifiée et à une température supérieure elle commence à se décomposer.

Les cristaux placés dans un exsiccateur sur de l'acide sulfurique perdent peu à peu l'anhydride de l'acide acétique.

*Propionate de sodium-anhydride acétique*  $C^2H^5COONa.(CH^3CO)^2O$

2 gr. de propionate de sodium anhydre et 50 cmc. d'anhydride d'acide acétique sont chauffés à ébullition jusqu'à dissolution complète. Pendant le refroidissement, toute la masse cristallise en fines aiguilles. Les cristaux sont ensuite filtrés et séchés sur une plaque poreuse.

*Analyse.* — 0<sup>gr</sup>,202 de substance neutralisent 20<sup>cmc</sup>,1 N/10 NaOH.

$C^2H^5COONa(CH^3CO)^2O$  : anhydride calculé, 51,5; anhydride trouvé, 51,0.

Cristaux en aiguilles fines, incolores, de symétrie rhombique. Exposés à l'air pendant quelque temps ils se transforment en cubes. Les cristaux commencent à se ramollir vers 80° et aux températures de 154°, 170° et 185° on remarque les mêmes phénomènes que ceux de la combinaison précédente.

*Butyrate de sodium-anhydride acétique*  $C^3H^7COONa.(CH^3CO)^2O$ .

4 gr. de butyrate de sodium et 80 cmc. d'anhydride d'acide acétique sont chauffés à ébullition et ensuite filtrés, puis placés dans un exsiccateur sur de l'acide sulfurique. Quelque temps après se déposent de cristaux en aiguilles incolores, qui sont ensuite filtrés et séchés sur une plaque poreuse et enfin recristallisés avec une nouvelle quantité d'anhydride.

*Analyse.* — 1° Avant la recristallisation : 0<sup>gr</sup>,631 de substance neutralisent 60<sup>cmc</sup>,4 N/10 NaOH;

2° Après la recristallisation 0<sup>gr</sup>,453 de substance neutralisent 42<sup>cmc</sup>,6 N/10 NaOH.

$C^3H^7COONa(CH^3CO)^2O$  : anhydride calculé, 48,11; anhydride trouvé (1), 48,81 anhydride trouvé (2), 47,96.

Cristaux en aiguilles de symétrie rhombique. Les cristaux

fondent complètement à 155°. A 180° le liquide entre en ébullition et à 188-190° il se solidifie de nouveau.

*Valérianate de sodium-anhydride acétique*  $C^4H^9COONa.(CH^3CO)^2O$

5 gr. de valérianate de sodium et 70 gr. d'anhydride d'acide acétique sont chauffés à ébullition pendant quelques minutes et filtrés. Quelque temps après se déposent des cristaux de la combinaison double qui sont ensuite filtrés, lavés avec très peu d'éther et séchés sur une plaque poreuse.

*Analyse.* — 0<sup>sr</sup>,327 de substance neutralisent 31<sup>mmc</sup>,4 1/10 NaOH.  
0<sup>sr</sup>,417 de substance donnent 0<sup>sr</sup>,137 Na<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>.

$C^4H^9COONa.(CH^3CO)^2O$  : anhydride calculé, 45,13 ; anhydride trouvé, 48,97  
sodium calculé, 10,19 ; sodium trouvé, 10,60.

Après recristallisation, mêmes résultats.

Cristaux en aiguilles incolores de symétrie rhombique avec apparition d'une bissectrice. Exposées à l'air, les aiguilles se transforment en corps cristallins et en cristaux isotropes cubiques aussi bien qu'en gouttes d'un liquide isotrope.

Les corps cristallins se transforment après quelque temps en agglomérations subcristallines, tandis que les gouttes cristallisent en formant des cristaux de symétrie monoclinique ; ceux-ci présentent une extinction d'environ 45° et sont analogues aux cristaux de l'acétate de soude.

Les cristaux commencent à se ramollir vers 82° et aux températures de 154°, 175° et 180°, on remarque les phénomènes des combinaisons précédentes.

Ces recherches seront complétées par l'étude des combinaisons des autres anhydrides (propionique, butyrique, etc.) avec les sels des acides gras.

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

N° 85. — Préparation de l'acide pivalique ;  
par MM. A. H. RICHARD et P. LANGLAIS.

(16.4.1910)

Tiemann et Semmler (1) ont montré que les méthylcétones, oxydées par l'hypobromite de soude, se scindent en bromoforme et acides possédant un atome de carbone de moins que les cétones

(1) TIEMANN et SEMMLER, *D. ch. G.*, t. 25, p. 3349 ; t. 29, p. 539 ; t. 30, p. 254 ; t. 31, p. 860.