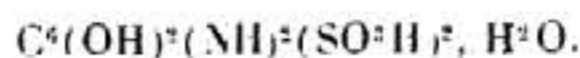


iminoquinonique, il suffit d'ajouter un excès de  $\text{SnCl}^2 + \text{HCl}$  à la solution bouillante du mélange (sensibilité 1/300°).

*Analyse.* C % 24,20; H % 3,04; S % 21,20 (calculé pour  $\text{C}^6\text{H}^8\text{O}^8\text{N}^2\text{S}^2$ : C % 23,98; H % 2,68; S % 21,36).

*Acide 1, x-dihydroxy-2, y-diamino-3,6-disulfonique*



S'obtient par réduction de *x*-hydroxy-*y*-amino-1-imino-4-quinone-3,6-disulfonate d'ammonium par l'hydrogène et l'amiante platinée; un dispositif facile à imaginer permet de filtrer l'amiante sur verre fritté, et d'évaporer en milieu acide à l'abri de l'air, car ce leuco-dérivé est très facilement oxydable déjà en milieu acide.

Fines aiguilles incolores, très solubles dans l'eau, insolubles dans les autres solvants usuels.

Chauffé en présence de HCl concentré donne, comme son isomère, une coloration bleue intense. Abandonné plusieurs mois dans un dessiccateur à vide, sur  $\text{SO}^2\text{H}^2$ , il conserve une molécule d'eau.

*Analyse.* C % 22,79; H % 3,41; S % 20,50 (calculé pour  $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^2\text{N}^2\text{S}^2$ : C % 22,65; H % 3,16; S % 20,15).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur de nouvelles combinaisons oxyiodées des dérivés dialcoylés de l'étain.* Note de MM. TRYPHON KARANTASSIS et CONSTANTIN VASSILIADÈS, présentée par M. Georges Urbain.

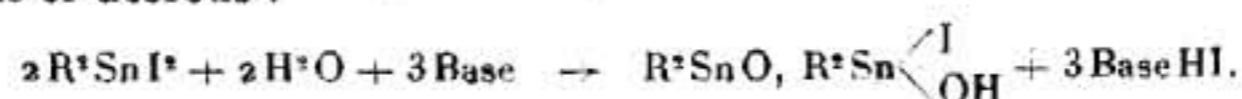
En traitant les diiodures de stannocalcoyles par les bases [organiques aromatiques ou hétérocycliques, en solution benzénique ou alcoolique, nous avons obtenu des combinaisons répondant à la formule  $\text{R}^2\text{SnI}^2, 2 \text{ Base}$  (1).

Dans certains cas, nous avons observé en solution alcoolique, quand le rapport de l'iodure et de la base était de 2 à 3, après un contact de deux à trois jours à la température ordinaire, la formation d'un précipité blanc cristallin, dont l'analyse a conduit à la formule  $\text{R}^2\text{SnO}, \text{R}^2\text{Sn} \begin{matrix} \text{I} \\ \text{OH} \end{matrix}$ .

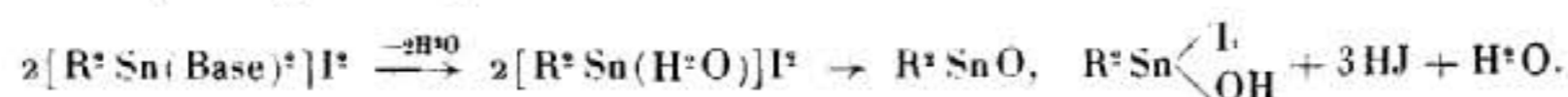
La formation de ces composés peut être expliquée par une hydrolyse du diiodure, favorisée par la présence de la base et de l'alcool suivant les

(1) *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 460.

réactions ci-dessous :

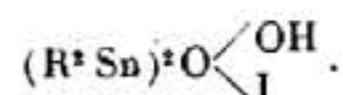


Le mécanisme de la réaction semble être dû à la formation préalable du composé  $R^2SnI^2$ , 2 Base, dont l'hydratation favorise la formation d'un complexe intermédiaire hydraté instable, qui en se décomposant donnerait les corps en question, suivant le schéma



En effet, quand on ajoute l'amine dans le diiodure d'étain diisopropyle, on observe une coloration brune au contact des deux corps, qui disparaît immédiatement après agitation.

Kraus et ses collaborateurs <sup>(2)</sup> et Harada <sup>(3)</sup> ont obtenu et étudié des combinaisons de formule  $(CH^3)^3Sn(OH)^2 \cdot (CH^3)^3SnI$ , en faisant agir l'iodure de méthyle sur l'hydroxyde triméthylstannonique et l'iodure triméthylstannonique sur l'hydroxyde de ce corps. Harada a supposé que ces corps sont des dérivés oxoniums. On peut attribuer aux corps isolés par nous la même structure



*Préparation.* — A un mélange de 2<sup>mmol</sup> d'iodure de stannocalcoyle et 3<sup>mmol</sup> d'amine aromatique ou hétérocyclique on ajoute une petite quantité d'alcool. Le mélange s'échauffe. On laisse au repos pendant deux ou trois jours à la température ordinaire. On observe au bout de ce temps la formation d'un précipité blanc cristallin. On filtre, on lave avec de l'alcool absolu jusqu'à élimination complète des iodhydrates d'amines formés et de l'iodure en excès. On sèche sur plaque poreuse. Les cristaux obtenus ont un aspect brillant, ils sont insolubles dans l'alcool absolu; quelques-uns d'entre eux sont solubles dans l'eau. Les acides minéraux les décomposent. Après quelques expériences préliminaires avec l'aniline, l'*o*-toluidine, la diéthylaniline, la quinaldine et la picoline, nous avons opéré principalement avec la picoline. Ces combinaisons exposées à l'air sont stables, sauf celle qui provient du diiodure stannoisomyle qui s'altère rapidement à l'air en prenant une légère teinte jaune.

1.  $(CH^3)^3SnO, (CH^3)^3SnI \cdot OH$ . — Cristaux blancs, brillants obtenus en présence de picoline, solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

<sup>(2)</sup> C. A. KRAUSS et HARADA, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 47, 1925, p. 2416; C. A. KRAUSS et NEAL, *id.*, 51, 1929, p. 2403; C. A. KRAUSS et R. H. BULLARD, *id.*, 52, 1930, p. 4056.

<sup>(3)</sup> *Bull. Chem. Soc. Japan*, 6, 1931, p. 240.

*Analyse.* Trouvé Sn % 51,85; I % 27,61. Calculé Sn % 51,96; I % 27,72.

2.  $(C^2H^5)_2SnO.(C^2H^5)_2SnI.OH.$  — Après une demi-heure de contact entre les réactifs, on favorise la précipitation par frottement. Cristaux brillants prismatiques P.F. 140°-141°. Bases employées : aniline, diéthylaniline, *o*-toluidine, quinaldine et picoline.

*Analyse.* Trouvé Sn % 46,40; I % 24,52; C % 18,70; H % 4,10. Calculé Sn % 46,30; I % 24,71; C % 18,67; H % 4,08.

3.  $(i-C^3H^7)_2SnO.(i-C^3H^7)_2SnI.OH.$  — Poudre cristalline. P.F. 187°. Bases employées : aniline, *o*-toluidine, picoline, quinaldine.

*Analyse.* Trouvé Sn % 41,10; I % 22,18. Calculé Sn % 41,75; I % 22,28.

4.  $(i-C^3H^7)_2SnO.(i-C^3H^7)_2Sn.OH.$  — Cristaux cubiques. Point de fusion au-dessus de 215°. Bases employées : aniline, picoline.

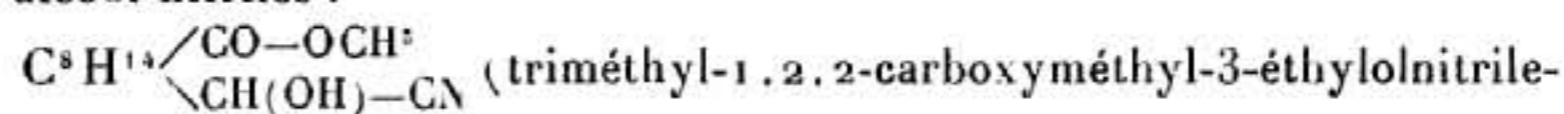
*Analyse.* Trouvé Sn % 37,84; I % 20,26. Calculé Sn % 38,01; I % 20,28.

5.  $(i-C^3H^7)_2SnO.(i-C^3H^7)_2SnI.OH.$  — Il se forme immédiatement après le mélange un précipité blanc. On laisse en contact pendant trois jours. Les cristaux exposés à l'air s'altèrent. Bases employées : aniline, *o*-toluidine, quinoléine, quinaldine, picoline.

*Analyse.* Trouvé Sn % 34,68; I % 18,71. Calculé Sn % 34,89; I % 18,62.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses à partir des dérivés bisulfiteques des esters-β-aldéhyde camphoriques.* Note de M. JEAN VÈNE, présentée par M. Marcel Delépine.

Certains esters <sup>(1)</sup> de l'acide β-aldéhyde camphorique issu du camphre droit  $C^8H^{14} \begin{matrix} /CO-OR^{(2)} \\ \backslash CHO \end{matrix} \begin{matrix} (2) \\ (3) \end{matrix}$  sont susceptibles par leur fonction aldéhyde de donner des dérivés d'addition avec  $SO^3NaH$ . Nous avons pu préparer, moyennant certaines précautions, ces dérivés bisulfiteques et, par condensation sur eux de KCN, nous sommes parvenus à obtenir des α-esters-β-alcool-nitriles :



<sup>(1)</sup> Pour le mode de préparation de ces esters, Cf. SALMON-LEGAGNEUR (*Bull. Soc. Chim.*, 4<sup>e</sup> série, 51, 1932, p. 814).