

## Action de l'acide azoteux sur les corps azotés <sup>1)</sup>.

PAR M. E. A. KLOBBIE.

---

### NOTICES HISTORIQUES.

Outre l'ammoniaque elle-même il n'y a parmi ses dérivés inorganiques, que l'hydroxylamine et l'hydrazide ou diamide  $N_2H_4$ , dont on a étudié la réaction avec l'acide azoteux.

Parmi les dérivés organiques les amines primaires, tant de la série grasse que de la série aromatique, donnent comme produit final des corps dérivant de ces amines par substitution du groupe  $NH_2$  par  $OH$ . Comme produits intermédiaires on observe chez les amines grasses, des azotites, dont quelques-uns sont assez stables, p. e. l'azotite de l'amine  $\psi$  hexylique qui n'est décomposé en solution aqueuse, qu'à la température du bain de sable.

Le produit intermédiaire chez les amines aromatiques est un dérivé diazoïque, tandis qu'aucun azotite n'a été isolé jusqu'à ce jour. L'existence passagère d'un corps diazoïque, engendré par l'action de l'acide azoteux sur les amines grasses, est trahie par les produits accessoires de cette action, à savoir les hydrocarbures non saturés. Ainsi M. V. MEYER <sup>2)</sup> et M. LINNEMANN <sup>3)</sup> ont constaté que la propylamine normale

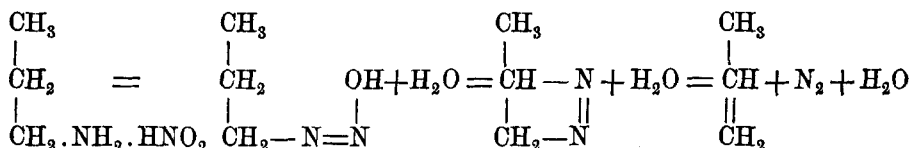
---

1) Extrait de la Thèse pour obtenir le doctorat en chimie par E. A. KLOBBIE. Leide, Juillet 1890.

2) B. B. 1877, 132.

3) Ann. 162, 5.

fournit le propylène, réaction qu'on peut représenter par:



et qui est analogue à la genèse de l'éther fumarique par l'intermédiaire de l'éther diazosuccinique (CURTIUS).

Le pouvoir condensatoire du groupe diazo est plus prononcé chez les acides  $\alpha$ -amidés dérivant des hydrocarbures saturés et chez les amines aromatiques, de sorte qu'en général on obtient de ces corps, par l'action de l'acide azoteux, des produits plus compliqués, les éthers diazoïques de M. CURTIUS et les corps azimidés.

Les amines secondaires produisent quelquefois des azotites, p. e. la diisobutylamine (LADENBURG) et la diisopropylamine (V. D. ZANDE), mais généralement la réaction ne se termine pas là, et le produit final est une nitrosamine. La dibenzylamine qui ne donne qu'un azotate, et l'hydrophénylacridine qui fournit l'azotite de phénylacridine forment exception.

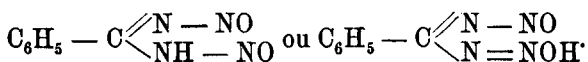
Les amines tertiaires de la série grasse, ne sont pas attaquées par l'acide azoteux; celles de la série aromatique se comportent d'une autre manière: p. e. la diméthylaniline donne la soidisante nitrosodiméthylaniline, mais si la place para par rapport au groupe amido est occupée, l'acide azoteux chasse par oxydation l'un des groupes méthyle et donne naissance à une vraie nitrosamine. Ainsi la diméthylaniline parabromée donne le corps:  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Br} \cdot \overset{\cdot}{\text{N}} < \begin{array}{c} \text{NO} \\ \text{CH}_3 \end{array}$ .

Les amides auxquelles M. BEILSTEIN <sup>1)</sup> attribue une stabilité en présence de l'acide azoteux, plus grande que celle des amines, se décomposent selon M. PIRIA „avec une facilité remarquable” quand on les traite en solution dans l'acide azotique, par un courant de bi-oxyde d'azote (NO). Le pro-

1) Handb. 2<sup>te</sup> Aufl. I, 981.

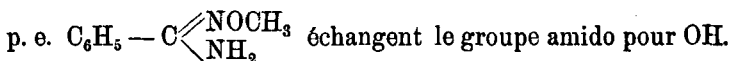
duit de décomposition est un acide. Quand un corps est en même temps amine et amide, l'action de l'acide azoteux s'exerce en premier lieu sur le groupe amido qui lui imprime le caractère d'amine.

Les amidines, étudiées par M.M. LOSSEN et MIERAU donnent d'abord des azotites, ensuite des corps dinitrosés, p. e.



La guanidine donne également un azotite, mais pas de dérivé dinitrosé. La cyananiline se convertit en oxanilide qui prend un groupe nitroso.

Les amidoximes sont attaquées en premier lieu dans leur groupe oximido et fournissent les amides; mais leurs éthers



Les hydrazines dont on distingue les primaires, les secondaires symétriques et les secondaires non symétriques, sont toutes attaquées par l'acide azoteux. M. FISCHER préparait la nitrosophénylhydrazine, corps très instable qui se transforme en diazobenzolimide sous l'influence d'un alcali.

La diphenylhydrazine sym. c'est à dire l'hydrazobenzine fournit un dérivé dinitrosé (BAEYER) ou mononitrosé (FISCHER). Les hydrazines non sym. sont décomposées tantôt par l'élimination de protoxyde d'azote ( $\text{N}_2\text{O}$ ) et formation de nitrosamines, tel que les diméthyl-, diéthyl- et ditolyl-hydrazines; tantôt par la perte d'une certaine portion d'azote en forme de bi-oxyde d'azote ( $\text{NO}$ ) et la régénération d'une amine secondaire, comme M. KNORR l'a démontré pour la pipérylhydrazine.

Les imines (le groupe NH lié à un seul atome de carbone) donnent comme produits finals des cétones; cependant on observe quelquefois des produits intermédiaires, tels que la nitrosoguanidine et la benzénylamidine dinitrosée.

Les corps contenant le groupe NH lié à deux groupes carbonifères se comportent très différemment.

Ici le degré de négativité exerce une influence qu'on ne peut méconnaître, mais qui ne se fait pas jour en tous cas,

par le manque d'uniformité dans les circonstances qui ont présidé à la réaction.

Entre deux groupes CO, le groupe NH ne prend jamais un groupe NO, aussi peu qu'entre les groupes CO et CN.

Le groupe NH lié en même temps à CO et à un alkyle est tantôt nitrosé (diéthylurée sym, uréthanes monosubstituées, pyrrolidone) tantôt il ne l'est pas (l'acide hippurique est converti en acide benzoglycolique) et la diéthylurée sym. mononitrosée refuse un second groupe NO.

NH entre  $C_6H_5$  et CO se comporte de différentes manières : la formanilide et l'acétanilide peuvent être nitrosées tandis que d'une part la benzanilide reste intacte, d'autre part l'acide oxanilique est décomposé en phénol, acide oxalique et azote.

L'oxanilide fournit un dérivé mononitrosé; celui-ci ne prend pas un second groupe nitroso.

Les exemples précités conduisent aux considérations suivantes :

Prenons un atome d'hydrogène, attaché à un atome d'azote : Cet atome sera attaqué par l'acide azoteux principalement selon le degré de négativité ou d'alcalinité des groupes ou des atomes quiaturent les deux autres affinités de l'azote. Dans l'ammoniaque ce sont deux atomes d'hydrogène; dans ce cas le produit formé, l'azotite d'ammoniaque est très facilement décomposé. Dans les amines primaires de la série grasse c'est un atome d'hydrogène et un groupe alkyle (moins positif que l'hydrogène); le produit est d'autant plus stable que le groupe alkyle est plus riche en carbone.

Dans les amines secondaires ce sont deux groupes alkyle, et le produit est d'abord un azotite, puis une nitrosamine pour la formation de laquelle une température de  $100^{\circ}$  ne suffit souvent pas même.

Il y a donc ici une influence qui contrarie l'attaque de l'acide azoteux. A plus forte raison peut-on s'attendre à une influence plus prononcée, quand l'atome d'hydrogène lié à l'azote, que nous considérons se trouve en compagnie d'un groupe effectivement négatif, tel qu'un reste d'acide.

C'est le cas chez les amides. Or j'ai remarqué plus haut, que les corps qui sont en même temps amines et amides, sont attaqués d'abord par le côté basique, et que les amides elles-mêmes ne sont pas facilement attaquables selon M. BEILSTEIN.

Mais jamais la présence d'un seul groupe négatif, pas même celle du groupe carboxéthyle, n'est en état d'empêcher complètement l'action de l'acide azoteux.

M. FRANCHIMONT <sup>1)</sup> a dirigé l'attention sur le fait que de l'accumulation de groupes négatifs ne découle pas nécessairement une augmentation de l'influence exercée par le premier groupe négatif, comme il l'a remarqué dans l'action de l'acide azotique sur diverses substances.

On peut donc poser la question s'il serait possible de mettre l'hydrogène, lié à l'azote, sous une telle influence de groupes négatifs qu'il ne réagisse plus sur l'acide azoteux, et, cela fait, si par l'accroissement de la négativité de ces groupes, la susceptibilité de réagir ne revenait pas.

Les exemples cités plus haut répondent en sens affirmatif.

$C_6H_5 - NH - CO - CH_3$  est nitrosé

$C_6H_5 - NH - CO - C_6H_5$  ne l'est pas

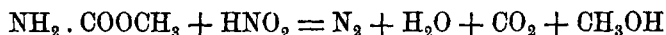
$C_6H_5 - NH - CO - COOH$  réagit de nouveau.

---

#### EXPÉRIENCES.

Action de l'acide azoteux sur l'éther méthylique de l'acide amidofornique.

Cet éther, traité par l'azotite de sodium et l'acide sulfurique dilué, est décomposé quantitativement selon l'équation :



La quantité d'acide carbonique dégagé a été dosée.

0.2220 gr. donnèrent 0.1309 gr. de  $CO_2$ .

---

1) Rec. Trav. Chim. 1889, 308.

Donc:	Trouvé.	Calculé.
	58.97 %	58.7 %.

Action de l'acide azoteux sur l'éther éthylique de l'acide méthylamidoformique.

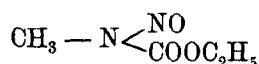
Cet éther, par un traitement analogue, fournit une séparation d'un liquide rouge jaunâtre, qu'on peut laver avec de l'eau et sécher sur du sulfate de sodium anhydre. Le rendement est presque quantitatif, quand on épuise les eaux du lavage par l'éther.

Soumis à l'analyse élémentaire ce corps donne le résultat suivant:

0.2210 gr. donnèrent 41.0 c.c. N à 19° et 765 m.m. corr.  
 0.1820 " " 0.2405 gr. CO<sub>2</sub> et 0.1036 gr. H<sub>2</sub>O.

Donc:	N	C	H
Trouvé	21.47	36.03	6.32
Calculé	21.21	36.36	6.06

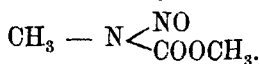
C'est donc le dérivé nitrosé:



Le poids spécifique à 15° est de 1.133. Le point d'ébullition est à 70° sous une pression de 27 m.m. de mercure. A la pression barométrique ordinaire le corps n'a pas de point d'ébullition, car il est décomposé en émettant des gaz.

Action de l'acide azoteux sur l'éther méthylique de l'acide méthylamidoformique.

Comme l'éther précédent, il donne un dérivé nitrosé, quand on le traite en solution aqueuse, avec le gaz N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou quand on y ajoute de l'azotite de sodium et de l'acide sulfurique dilué. Le produit, lavé à l'eau et desséché, présente la même couleur et la même odeur que le précédent. Il a le poids spécifique de 1.218 à 15° et fournit à l'analyse des chiffres, correspondant à la formule



0.2358 gr. donnèrent 49.0 c.c. N à 21° et 767 m.m.  
 0.2747 " " 0.3064 gr. CO<sub>2</sub> et 0.1400 gr. H<sub>2</sub>O.

Donc:	N	C	H
Trouvé	23.9	30.42	5.66
Calculé	23.72	30.50	5.08

**Action de l'acide azoteux sur l'éther méthyl-  
lique de l'acide éthylamidoformique.**

Cet éther, soumis en solution aqueuse à un courant de gaz N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se comporte comme le précédent. Il fournit un liquide rouge jaunâtre qui est le C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> — N<sup>NO</sup><sub>COOCH<sub>3</sub></sub> d'un poids spécifique de 1.143 à 15° et qui donne à l'analyse élémentaire le résultat suivant:

0.1593 gr. donnèrent	29.8 c.c. N à 763 m.m. à 20°.		
0.2447 " "	0.3263 gr. CO <sub>2</sub> et 0.1399 gr. H <sub>2</sub> O.		
Donc:	N	C	H
Trouvé	21.41	36.18	6.17
Calculé	21.21	36.36	6.06

**Action de l'acide azoteux sur l'éther méthyl-  
lique de l'acide acétylamidoformique.**

Ce corps est formé par l'action du chlorure d'acétyle sur l'uréthane méthylque, en appliquant une chaleur modérée. Le produit recristallisé par l'éther se fond à 93°. Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, très soluble dans le chloroforme et facilement cristallisable de la benzine. L'analyse fournit le résultat suivant:

0.2000	gr. donnèrent	21.6 c.c. N à 20°.5 press. 772.8 m.m. à 15°.
0.2000	" "	0.3000 gr. CO <sub>2</sub> et 0.1116 gr. H <sub>2</sub> O.
Donc :		N C H
	Trouvé	12.35 40.91 6.20
	Calculé	11.97 41.02 5.98

Traité par le gaz  $N_2O_3$  en solution aqueuse, il se dégage des gaz, contenant de l'azote, des oxydes d'azote et de l'acide carbonique. L'acide carbonique fut dosé.

Une décomposition selon l'équation :

$CH_3CO.NH.COCH_3 + HNO_2 = CH_3COOH + N_2 + CO_2 + CH_3OH$  exige 37.60 % de  $CO_2$ ; en opérant sur 0.2000 gr. de substance, on trouva 38.83 et 38.44 %.

Action de l'acide azoteux sur l'éther méthyl-  
thylique de l'acide carboxyméthyl-  
amidoformique (imidodiformique).

Ce corps, déjà décrit<sup>1)</sup> sous le nom de carboxyméthyluréthane méthylique  $NH(COOCH_3)_2$  fut préparé en mêlant des poids équimoléculaires des éthers méthyliques de l'acide chloroformique et de l'acide amidoformique, avec quatre fois leurs poids de toluène, et en ajoutant après échauffement, deux atomes de sodium par molécule des éthers. Le produit de la réaction était une masse jaune brunâtre, contenant du  $NaCl$  et du  $COOCH_3.NNa.COCH_3$ . Après filtration, le sodium non attaqué fut éloigné, et le reste porté dans l'acide sulfurique dilué. Cette solution, par un épuisement réitéré avec du toluène, fournissait un corps cristallisé, fondant à  $134^\circ$ , très soluble dans l'eau, l'alcool, l'acétone et le chloroforme, peu soluble dans l'éther, et presque insoluble dans l'essence de pétrole.

Le résultat d'un dosage d'azote prouvait sa pureté :

0.2000 gr.	donnèrent	18.9 c.c. N à $17^\circ$ pression 759 m.m. à $9^\circ.5$ .
0.2840 "	"	26.8 c.c. N à $16^\circ$ pression 757.5 m.m. à $10^\circ$ .

Trouvé.	Calculé.
10.94 et 10.90 %	10.53 %

Traité de différentes manières par l'acide azoteux, aucune

1) Rec. 1889, 294.



réaction n'est observée; le corps reste intact et peut être regagné par épuisement avec du toluène.

**Action de l'acide azoteux sur l'éther éthylique de l'acide diméthylamidoformique.**

Ni un traitement par l'azotite de sodium et l'acide sulfurique dilué, ni le passage d'un courant de gaz  $N_2O_3$  à travers la substance, même à chaud, n'eurent une influence appréciable. L'éther méthylique de l'acide diméthylamidoformique donnait un résultat semblable.

**Action de l'acide azoteux sur l'éther éthylique de l'acide méthylacétyl-amidoformique.**

Ce corps ne pouvait être préparé en faisant réagir l'anhydride acétique sur la nitrosométhyluréthane  $CH_3 - N < \begin{smallmatrix} NO \\ COOC_2H_5 \end{smallmatrix}$ .

De même un traitement de méthyluréthane par l'anhydride acétique faillit, même en présence d'acétate de sodium.

Néanmoins l'anhydride acétique réagit sur la méthyluréthane sous l'influence du chlorure de zinc anhydre.

Un mélange de 30 gr. de  $CH_3.NH.COOC_2H_5$  avec 60 gr. d'anhydride acétique et  $\pm$  4 gr. de  $ZnCl_2$ , chauffé à ébullition pendant quelques minutes jusqu'à coloration jaune, donne comme produit un liquide qui, après refroidissement et addition d'eau, peut être extrait par l'éther. Cet extrait, séché sur du carbonate de potassium, fournit par distillation fractionnée 37 gr. (85 % de la quantité théorique) d'une liqueur, bouillant à  $189^\circ$  corr., sous une pression de 768.5 m.m à  $8^\circ,5$ , et ayant le poids spécifique de 1.083 à  $15^\circ$ . Le point de fusion est entre  $-9^\circ$  et  $-8^\circ$ . L'analyse élémentaire fournit le résultat suivant:

0.2201 gr. donnèr. 18.0 c.c. N à  $8^\circ$ , pression bar. 761 m.m. à  $5^\circ,5$   
0,2030 gr. „ 0.3688 gr.  $CO_2$  et 0.1400 gr.  $H_2O$ .

Donc:	N	C	H
Trouvé	9.87	49.54	7.66
Calculé	9.65	49.65	7.58

La méthylacétyluréthane absorbe le gaz  $N_2O_3$  en se colorant en bleu foncé, mais n'en est pas attaquée, même à chaud. L'azotite de sodium et l'acide sulfurique dilué sont également sans action.

---

PROPRIÉTÉS DU CORPS  $CH_3 - N < \begin{matrix} NO \\ COOC_2H_5 \end{matrix}$   
ET DE SES HOMOLOGUES.

Cette substance liquide, dont les constantes physiques ont été données plus haut, est miscible en toutes proportions avec l'alcool, l'éther et la benzine; elle est peu soluble dans l'eau froide, un peu plus dans l'eau chaude. Elle passe avec les vapeurs d'eau, en majorité intacte. A  $-20^\circ$  elle ne se solidifie pas.

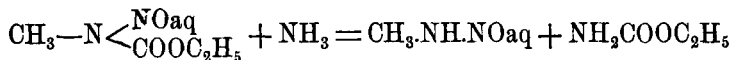
Comme liquide elle est rouge jaunâtre, comme vapeur jaune, ayant une odeur ressemblant de très près à celle de l'éther diazoacétique de M. CURTIUS. Elle affecte la peau, et l'inhalation fréquente de ses vapeurs occasionne une irritation prolongée des voies respiratoires.

Sous l'influence de la lumière, la substance humide ou la solution aqueuse acquiert une réaction acide et partant elle semble être décomposée.

L'analogie en composition avec la méthylnitro-uréthane éthylique invita à examiner l'action de l'ammoniaque.

Immédiatement il se présente une différence d'action, à savoir, que le dérivé nitré sec, seul ou en solution dans l'éther, est attaqué par le gaz ammoniacque, également séché, tandis que le dérivé nitrosé, dans les mêmes conditions n'en est pas altéré; la présence de l'eau est nécessaire à la réaction. Il se pourrait donc que l'eau en s'ajoutant au groupe NO pour produire  $N < \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$ , le rendit par cela plus

comparable au groupe  $\text{NO}_2$ . La réaction se formulerait donc ainsi:



Quand on introduit le corps nitrosé dans l'ammoniaque aqueuse à froid, un dégagement d'azote commence aussitôt, en même temps qu'une élévation de température a lieu, et le liquide devient incolore.

Dans trois expériences l'azote fut recueilli sur l'eau:

0.3070 gr. du corps donnèrent 55.6 c. c. N à 18°

0.3165 gr. " " " 57.0 " N à 18°

0.3225 gr. " " " 57.8 " N à 18°

pression barométr. 765 m. m. corr.

Donc: Trouvé 21.06 %; 20.00 % et 20.9 % d'N.

Calculé 21.2 % N.

L'azote doit être regardé comme étant fourni par la décomposition du corps  $\text{CH}_3.\text{NH}.\text{NO}$ .

Les autres produits de la réaction, l'alcool méthylique et l'uréthane éthylique, étaient facilement reconnus. Par l'évaporation du liquide sur l'acide sulfurique ou par l'épuisement du liquide avec de l'éther, l'uréthane fut obtenue en cristaux flexibles, du point de fusion de 53° et donnant un précipité rouge-brique avec l'azotate d'argent et la potasse caustique, réaction découverte par M. E. MULDER.

Un dosage d'azote fournit le résultat suivant:

0.2000 gr. donnèrent 27.0 c. c. N à 13° et 760.5 m. m. à 6°.

Donc: Trouvé 15.95 % N; Calculé 15.73 %.

Dans la littérature je n'ai trouvé que deux exemples d'une décomposition analogue de corps nitrosés:

M. MÜLLER<sup>1)</sup> a constaté que le corps  $\text{NO}_2.\text{C}_6\text{H}_4.\text{N} \begin{smallmatrix} \text{NO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix}.\text{CH}_3$  donna par un traitement avec l'ammoniaque aqueuse, du gaz azote et de la diazoamidobenzine nitrée.

1) Chem. Centralbl. 1877, 204 et 223.

L'acétamide qui probablement a été formée en même temps, n'a pas été remarquée par lui. M. v. ZOTTA <sup>1)</sup> a fait mention d'une décomposition de la diéthylurée nitrosée, effectuée par l'eau seule à une température au dessous de 100°. Le corps se partagerait en azote, éthylène, eau et isocyanate d'éthyle. Cependant cette observation est contredite par les expériences de M. FISCHER <sup>2)</sup>.

Les solutions aqueuses de mono- et de diméthylamine, se comportent de la même façon que l'ammoniaque envers la méthylnitroso-uréthane éthylique. Les produits correspondants  $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  et  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{N} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  furent reconnus à leurs points d'ébullition (165° et 147° corr.).

L'uréthane éthylique, en agissant comme l'ammoniaque devrait produire outre l'azote et l'alcool méthylique la carboxéthyluréthane éthylique, mais la réaction se passe d'une autre manière, fournissant l'azote et l'acide carbonique en volumes égaux, et  $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ .

Donc, tandis que le dérivé nitré  $\text{CH}_3 \cdot \text{N} < \begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$  donne avec l'ammoniaque une nitramine acide  $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{NO}_2$ , le dérivé nitrosé fournit les produits de décomposition de la nitrosamine correspondante  $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{NO}$ .

Guidé par la considération que cette nitrosamine, ayant probablement le caractère d'un acide faible, pourrait donner un sel de potassium, lors même que la combinaison avec l'ammoniaque ne serait pas stable, j'ai tâché de me procurer ce sel en faisant réagir l'uréthane nitrosée et la potasse caustique en solution aqueuse de 33 %.

Aussitôt que les corps se rencontrent, un dégagement d'azote se produit:

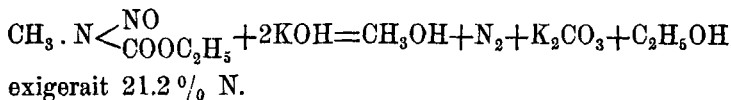
0.2766 gr. de la substance donnèrent 48.0 c.c. N à 18°.  
press. bar. 765 corr. Donc trouvé: 20.1 % N.

---

1) Ann. 179, 101.

2) B. B. 1876, 411.

Une réaction selon l'équation :



Le déficit s'explique par l'observation que pendant la réaction, des vapeurs jaunes remplissent l'espace au dessus du liquide et se soustraient à l'action de l'alcali. De plus, dans le liquide restant qui est incolore et doué d'une odeur de carbylamine, un très petit peu d'une substance demi-solide reste inattaqué.

La réaction consiste donc en une scission par l'eau qui produit la nitrosamine acide  $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{NO}$  (qui est décomposée en azote et en alcool) et l'acide éthylcarbonique  $\text{C} < \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OOC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$  (qui est attaqué par la potasse caustique).

Pour constater la naissance de cet acide éthylcarbonique ou de ses restes, et afin de pouvoir poursuivre quantitativement cette réaction, une nouvelle expérience fut faite où la potasse caustique fut remplacée par l'eau de baryte.

Le corps nitrosé, porté dans l'eau de baryte, produit un dégagement d'azote et la précipitation d'une substance blanche floconneuse (éthylcarbonate de barium ou  $\text{BaCO}_3$ ). Le dégagement d'azote terminé, l'on peut décomposer par l'addition d'acide sulfurique dilué le précipité floconneux, décomposition qui est accompagnée d'un dégagement d'acide carbonique, que l'on fait passer, à l'aide d'un courant d'air, par un appareil à potasse de GEISSLER taré.

De cette manière on obtint le résultat suivant :

0.3365 gr.	donnèrent	60.0 c. c. N à 20° press. bar. 766 m. m.
		corr. et puis 0.1085 gr. de $\text{CO}_2$ .
0.3610 gr.	„	63.4 c. c. N à 19° press. bar. 766 m. m.
		corr. et puis 0.1169 gr. de $\text{CO}_2$ .

Donc Trouvé :	20.6 et 20.4 % N ;	32.3 et 32.4 % de $\text{CO}_2$
Calculé :	21,2 % N ;	33.3 % de $\text{CO}_2$

Non seulement les alcalis caustiques décomposent le corps

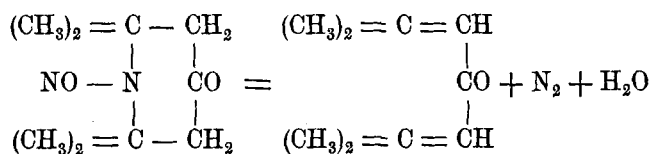
nitrosé, mais les carbonates alcalins l'attaquent aussi, quoique beaucoup plus lentement.

C'est la raison pour laquelle ce corps ne peut être desséché sur du carbonate de potassium.

Probablement aussi, le desséchement sur du carbonate de potassium du corps de M. TAFEL <sup>1)</sup>, 
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CO} \\ | \\ \text{CH}_2 - \text{CH} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} \text{N} - \text{NO} \\ \text{CH}_3 \end{array}$$
 la

1-nitroso-5-méthyl-pyrrolidone est la cause que ce corps n'a pas été obtenu à l'état de pureté suffisante par ce chimiste, d'autant plus que cette substance subit une décomposition analogue par la potasse caustique, et fournit outre l'azote l'acide  $\gamma$ -oxyvalérianique.

Quant à l'action de la potasse caustique, je veux rappeler la conduite de la nitrosotriacétonamine qui par association et abandon successif d'eau fournit de l'azote et de la phorone :



Par des acides minéraux concentrés la méthylnitroso-uréthane éthylique est décomposée tout comme les nitrosamines; le groupe NO est remplacé par H.

Le corps nitrosé est oxydé par une solution acide de permanganate de potassium, mais quoique la quantité d'oxygène consommée est d'environ un atome par molécule, cette quantité semble dépendre de la température et du temps, de sorte que la concordance des résultats de diverses expériences n'est pas satisfaisante. Je n'ai pu définir le produit formé, mais toutefois j'ai constaté que le groupe NO n'est pas converti en NO<sub>2</sub>.

1) B. B. 1889, 1864.

La réduction de l'uréthane nitrosée  $\text{CH}_3 - \text{N} \begin{smallmatrix} \text{NO} \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$  n'offre aucune difficulté; à 10 gr. de la substance, additionnée de 100 gr. d'eau et de 20 gr. de poudre de zinc, on ajoute peu à peu et en refroidissant par l'eau, la quantité calculée d'acide acétique.

Pendant cette réduction il ne s'échappe que peu d'hydrogène et une petite quantité (environ 0.5 gr.) d'une poudre blanche se sépare à la surface du liquide.

Par filtration on obtient un liquide incolore réduisant fortement la liqueur de FEHLING et contenant sans doute l'hydrazine  $\text{CH}_3 - \text{N} \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ .

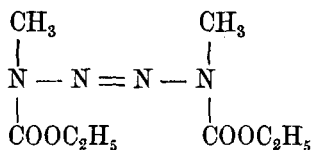
Toutes mes tentatives pour isoler cette hydrazine ont échoué; ni une sursaturation par la potasse caustique et extraction suivante avec l'éther; ni une distillation du liquide (rendu alcalin) n'ont fourni un résultat satisfaisant.

L'hydrazine ne se laisse pas précipiter comme oxalate, picrate, sulfate etc.; un courant de gaz acide chlorhydrique passé à travers la solution ne donne pas une cristallisation du chlorhydrate.

L'aldéhyde, la benzaldéhyde ou le diacétyle n'ont donné aucun produit de condensation dans les circonstances employées.

Le produit accessoire de la réduction, à savoir la poudre blanche qui était restée sur le filtre, mêlée avec l'excès de zinc, pouvait en être séparé par l'acide acétique, dans lequel il se dissout facilement.

Cette solution précipite de nouveau par addition d'eau. La substance, ainsi purifiée fond à 127—128° et se sublime à environ 180°; par un échauffement brusque elle se déflagre sans carbonisation. A l'analyse elle fournit un résultat concordant avec celui qu'on pourrait s'attendre pour une tétrazone de la formule:



0.2000 gr. donnèrent 42,4 c.c. N à 16° press. bar. 751.5  
m.m. à 14°.

0.2000 „ „ 0.3019 gr. de CO<sub>2</sub> et 0.1280 gr. d'H<sub>2</sub>O.

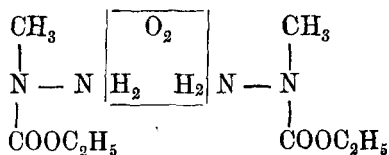
Donc :	N	C	H
Trouvé.	24.43	41.16	7.11
Calculé.	24.13	41.37	6.89

Cet éther éthylique de l'acide diméthyltétrazon-  
dicarbonique, soluble dans l'alcool, la benzine, l'acétone  
et l'acide acétique, peu soluble dans l'éther acétique et l'eau  
bouillante, insoluble dans l'eau, l'éther, l'essence de pétrole,  
l'ammoniaque, les alcalis et les acides dilués, subit une  
décomposition par les acides minéraux concentrés.

Avec l'acide sulfurique à froid par exemple un dégagement  
de gaz (environ 2 mol. par mol. de tétrazone) se manifeste, con-  
sistant en acide carbonique et en un corps inflammable. Le liquide  
restant, dilué d'eau, ne réduit plus la liqueur de FEHLING;  
elle ne peut donc contenir la diméthyltétrazone symétrique.

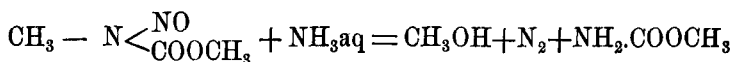
Ce même corps, l'éther éthylique de l'acide diméthyl-  
tétrazondicarbonique se forme quand le liquide, contenant  
les produits de réduction du corps nitrosé, est traité avec  
un agent oxydant p. e. le permanganate de potassium, le  
chlorure ferrique, l'eau de brome etc. (excepté la liqueur de  
FEHLING et l'acide azotique). L'eau de brome est le plus  
efficace; l'addition de ce réactif ne tarde pas à produire  
une séparation abondante de la tétrazone, ayant toutes les  
propriétés du produit accessoire ci-dessus décrit.

Cette oxydation peut donc être représentée par :



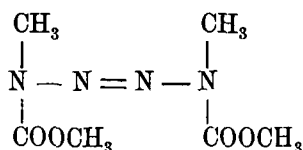


L'éther méthylique de l'acide méthylamidoformique nitrosé  
 $\text{CH}_3 - \text{N} \begin{smallmatrix} \text{NO} \\ \text{COOCH}_3 \end{smallmatrix}$  est décomposé par l'ammoniaque aqueuse  
 selon l'équation :



L'uréthane formée a été reconnue par son point de fusion  
 55°, son point d'ébullition 176°, la réaction de M. E. MULDER  
 avec l'azotate d'argent et par un dosage d'azote.

Par réduction on obtient la tétrazone :



(4 gr. du composé nitrosé fournirent 1 gr. de tétrazone).

Cette tétrazone, recristallisée par l'alcool, fond à 184° et  
 fournit à l'analyse le résultat suivant :

0.2000 gr. donnèrent 47.8 c.c. d'N à 16° press. bar. 758  
 m.m. corr.

0.2000 " " 0.2567 gr. de  $\text{CO}_2$  et 0.1112 gr. d' $\text{H}_2\text{O}$ .

Donc :	N	C	H
Trouvé.	27.85	35.00	6.18
Calculé.	27.45	35.29	5.88

L'éther méthylique de l'acide éthylamidoformique nitrosé  
 est décomposé par une solution d'ammoniaque ou de potasse  
 caustique, de la même manière que le précédent.

0.3890. gr. de substance fournirent avec la potasse caustique  
 65.5 c.c. d'N humide à 21°; press. bar. 760 m.m. corr.

Donc :	Trouvé.	Calculé.
	19.2 % d'N.	21.2 % d'N.

Ici aussi il restait un petit résidu.

La tétrazone correspondante  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOCH}_3 > \text{N} - \text{N} =$   
 $= \text{N} - \text{N} < \text{C}_2\text{H}_5\text{COOCH}_3$  recristallisée par l'alcool fond à 88—89°.

Un dosage d'azote fournit le résultat suivant:

0.2000 gr. donnèrent 41.5 c.c. N à 16°, press. bar.  
 758 m.m. corr.

Donc:	Trouvé.	Calculé.
	24.50 % N.	24.13 % N.

#### RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

Voici le tableau des corps traités avec l'acide azoteux:

A.  $\text{NH}_2 \cdot \text{COOCH}_3$  attaqué et décomposé.

B. C. D.  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{COOCH}_3 \end{array}$  et 2 homologues, attaqués et nitrosés.

E.  $\begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{COOCH}_3 \end{array}$  attaqué et décomposé.

F.  $\begin{array}{c} \text{COOCH}_3 \\ \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{COOCH}_3 \end{array}$  non attaqué.

G.  $\begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagup \text{NCH}_3 \\ \diagdown \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$  non attaqué

H. I.  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \text{N} - \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$  et 1 homologue, non attaqués.

On remarque une influence des groupes négatifs sur les atomes d'hydrogène liés à l'azote, quant à leur susceptibilité de réagir avec l'acide azoteux, influence qui peut être mieux appréciée chez les combinaisons relativement simples que j'ai employées que chez celles qui ont été citées dans les „notices historiques”.

Un seul groupe, même le plus négatif ne peut empêcher l'action de l'acide azoteux comme l'exemple A le montre. Que la décomposition d'A soit réellement une réaction secondaire, provoquée dans ce cas par la présence d'un second atome d'hydrogène lié à l'azote, et non une réaction primaire, causée par le caractère d'acide du réactif, cela est prouvé par les expériences sur B, C et D (qui sont nitrosés) où cet atome est remplacé par un groupe alkyle qui ne diffère pas considérablement en négativité avec l'atome d'hydrogène.

La même considération s'applique aux exemples E et G.

Si la décomposition de E serait attribuable à la présence (et non à la substance) de l'acide azoteux, G devrait aussi avoir été décomposé, ce qui n'est pas le cas.

Dans ces exemples l'atome d'hydrogène de E est donc nécessaire à la réaction, ce qui équivaut à dire que cette H indique la place où la molécule est attaquée par l'acide.

L'exemple F montre que deux groupes carboxyméthyle suffisent pour empêcher la réaction avec l'acide azoteux (et avec l'acide azotique).

Les exemples G, H et I font connaître une différence d'action entre l'acide azoteux et l'acide azotique; le dernier est en état d'éliminer l'un des groupes et de le substituer par  $\text{NO}_2$ ; le premier est sans action.

La différence entre E et F montre que l'influence du groupe acétyle est moindre que celle du groupe carboxyméthyle.

L'exemple B indique que le groupe NO, une fois dans la molécule à côté du groupe carboxyméthyle, donne un produit assez stable: la décomposition de E ne peut donc être attribuée au groupe carboxyméthyle, au contraire on doit conclure que la décomposition commence par l'élimination du groupe acétyle. On a donc raison à croire que s'il était possible de former par voie indirecte le dérivé nitrosé de F, ce corps aurait une certaine stabilité. (Une chose comparable a été démontrée par M. FRANCHIMONT et moi

pour le corps  $\text{CH}_2 \begin{smallmatrix} \text{SO}_3\text{H} \\ \text{SO}_3\text{H} \end{smallmatrix}$  qui n'est pas attaqué par l'acide azotique; mais quand on prépare le corps  $\text{H} \begin{smallmatrix} \text{SO}_3\text{H} \\ \text{C} - \text{NO}_2 \\ \text{SO}_3\text{H} \end{smallmatrix}$  en partant de la chloropicrine, ce corps est très stable.)

Les exemples G, H et I comparés avec le corps  $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} > \overset{\cdot}{\text{N}}$ .  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{\cdot}{\text{X}}$  font voir que l'accroissement de négativité des groupes qui sont liés à l'azote méthylé diminue la possibilité de remplacer ce méthyle par NO.

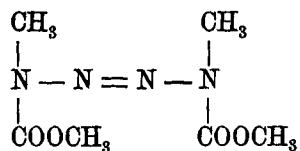
L'action des solutions de l'ammoniaque, des amines et des alcalis sur les dérivés nitrosés de B, C et D n'a pas fourni de nitrosamine acide (différence d'avec les dérivés nitrés, qui produisent une nitramine acide). La non-existence d'un tel corps p. e.  $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{NO}$  est en concordance avec tout ce que l'on sait des combinaisons nitrosées.

Le groupe NO et l'atome H ne sont jamais liés tous deux à un seul atome d'azote ou de carbone. M. V. MEYER et d'autres ont réduit successivement le nombre des corps auxquels on attribuait autrefois une constitution  $> \overset{\text{H}}{\underset{\text{NO}}{\text{C}}}$ ; il est à prévoir que la même chose aura lieu pour ceux qu'on a formulés  $-\overset{\text{H}}{\underset{\text{NO}}{\text{N}}}$ .

Quand l'action de la méthyl- et diméthylamine sur les corps nitrosés B, C et D pourra être généralisée pour toutes les amines, on aura une méthode facile et quelquefois économique pour se procurer les uréthanes substituées. En effet le corps  $\text{CH}_3 - \text{N} \begin{smallmatrix} \text{NO} \\ \text{COOCH}_3 \end{smallmatrix}$  fournit par une amine quantitativement une uréthane alkylée, correspondant à l'amine employée, tandis que la voie ordinairement suivie pour préparer les uréthanes (l'action d'une amine sur un chloroformiate d'alkyle) ne donne pas de rendement quantitatif et met hors d'action la moitié de l'amine comme chlorhydrate.

Je n'ai pas été assez heureux pour isoler les produits de  
*Rec. d. Trav. Chim. d. Pays-Bas.*

réduction des corps nitrosés que j'ai eus entre les mains comme  $\text{CH}_3 - \text{N} \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{COOCH}_3 \end{smallmatrix}$ , mais une oxydation subséquente a fourni les tétrazones correspondantes p. e.



dont la formation est une preuve de la préexistence de ces hydrazines.

Leide, Octobre 1890.

---