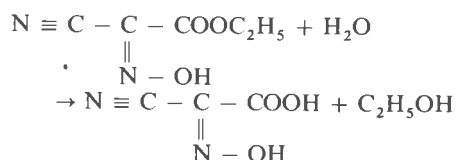


Dangers de l'acide oximino-2 cyanoacétique

Voulant utiliser l'acide oximino-2 cyanoacétique dans une synthèse, nous l'avons préparé en faible quantité par hydrolyse de l'oximinocycanoacétate d'éthyle (Muller, *Ann. Chim. Phys.*, 1894, 7, 521) :



Nous avons soumis ensuite l'acide oximino-2 cyanoacétique aux essais habituels de stabilité thermique : il s'avère en fait que ce produit doit être considéré comme *extrêmement dangereux*. Il en est de même de sa forme tautomère, l'acide nitroso-2 cyanoacétique.

L'acide oximino-2 cyanoacétique fond à 103 °C et se décompose instantanément, à 132 °C, en libérant une importante quantité d'énergie (environ 450 cal/g).

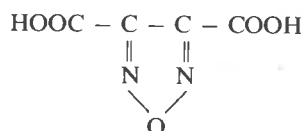
L'utilisation de solvant (éthanol par exemple) n'a aucun effet bénéfique.

La quantité de gaz dégagée au moment de la décomposition (1 mole/mole d'acide) et l'analyse de ce gaz et du résidu montrent qu'il y a eu décarboxylation. Ce phénomène ne peut expliquer à lui seul le dégagement thermique observé : il est probable que la décarboxylation est suivie d'une profonde modification de la molécule.

Le stockage de ce produit n'est pas souhaitable, même à l'état solide et à basse tempé-

rature. La thermomanométrie montre que dans des conditions douces de confinement (60 °C, grand volume libre), il suffit de quelques heures pour observer la naissance d'un processus auto-acceléré de décomposition. Lorsque ce processus se produit dans des conditions adiabatiques ou pseudo-adiabatiques (point chaud au sein d'une masse) et compte tenu de la chaleur de décomposition, l'énergie suffisante pour déclencher l'explosion thermique de toute la masse est apportée par la décomposition de 5-6 % seulement de produit.

La littérature mentionne la décarboxylation d'acide oximino-2 cyanoacétique en cyanoformaldoxime $\text{N} \equiv \text{C} - \text{CH} = \text{NOH}$ qui résulte également de la décarboxylation thermique avec réarrangement du furazane de formule (Ber., (1964), 97 (2), 575, par C. Grundmann et M. B. Fulton du Mellon Institute) :



On trouve également, d'après les mêmes auteurs, que la manipulation d'acide oximino-2 cyanoacétique par quantité d'une vingtaine de grammes peut conduire à de violentes explosions (Ber., 1964, 97 (2), 566).

J. Gallucci, H. Guivier, D. Nivert

(Rhône-Poulenc Recherches. Centre de recherches de St-Fons.)

Une sorbonne s'envole...

Il y a quelques années, il fut procédé à la réfection complète d'un laboratoire parisien d'enseignement supérieur. Les murs furent repeints, le bois de la sorbonne nettoyé, poncé, revernis extérieurement et intérieurement.

Deux ou trois jours après l'achèvement des travaux, les séances de T.P. reprirent dans ce laboratoire. Or, dès la première séance, des étudiants devaient procéder à l'analyse d'un alliage dont la mise en solution passait par une attaque classique à l'acide perchlorique, opération déjà maintes fois répétée en ce lieu. Les précautions habituelles furent prises et, particulièrement l'élimination des matières grasses à l'aide d'un solvant convenable.

Puis les béchers, renfermant l'acide perchlorique et les morceaux d'alliage, furent recou-

verts de verres de montre, placés dans la sorbonne et chauffés. Quelques instants plus tard, après le début de l'ébullition (qui se produisit quasi-simultanément dans les divers béchers), une forte déflagration ébranla le laboratoire : les glaces de la sorbonne volèrent en éclats, les boiseries furent carbonisées en surface. La violence de l'événement fut telle que des éclats de verre furent retrouvés fichés dans des tuyauteries en plomb, mais fort heureusement, il n'y eut aucun blessé, les deux ou trois étudiants, placés au plus près de la sorbonne, s'étant éloignés, par hasard.

L'acide perchlorique avait réagi violemment avec le vernis « encore frais », appliqué à l'intérieur... Difficile à prévoir ?

L. D.