

EXTRAIT DU PROCÈS VERBAL DE
LA SÉANCE DU 10 JANVIER 1896

(Soc. Chim., 1896, 3e série, t. XV, p. 130)

Henri Moissan, président de la Société Chimique
de Paris en 1896 et 1902

M. Moissan est nommé président pour 1896 [...].

En conséquence, le bureau et le conseil sont ainsi constitués pour 1896 :

Président : M. Moissan.

Vice-présidents : MM. Béchamp, Suilliot, Tanret et Riban.

Secrétaires : MM. Verneuil et Béhal.

Vice-secrétaires : MM. Lindet et Bigot.

Trésorier : M. Petit.

Archiviste : M. Cloëz.

Membres du conseil : MM. Friedel, Schutzenberger, A. Combes, Hanriot, Scheurer-Kestner, Engel, Adrian, Joly, Grimaux, Maquenne, Wyruboff et Lauth.

Membres du conseil non résidents : MM. Haller, Barbier, Raoult et Kolb.

SUR LA DÉCOMPOSITION DES
ACIDES-PHÉNOLS DÉRIVÉS DU
BENZÈNE ET DU NAPHTALÈNE ;
PAR M. P. CAZENEUVE

(Soc. Chim., 1896, 3e série, t. XV, p. 72)

En 1892 nous avons présenté à l'Académie des sciences quelques considérations sur l'instabilité du carboxyle dans les acides-phénols. Nous avons montré, en particulier, qu'en présence des amines aromatiques, les acides-phénols perdaient leur acide carbonique à une température relativement basse. Nous avons insisté sur l'exemple de l'acide gallique donnant du pyrogallol dès 115° au sein de l'aniline avec perte de CO² - c'est même là une frappante expérience de cours - tandis qu'au sein de l'eau cette transformation a lieu vers 200°.

[...] Il nous a paru intéressant de dégager des faits les règles générales qui président à ce départ d'acide carbonique dans ces molécules à chaîne

1896
Il y a cent ansDANS LE BULLETIN
DE LA
SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

fermée oxybenzéniques carboxylées, départ faisant contraste avec la stabilité dans les analogues en chaîne longue (acides-alcools). Dans la série du naphthalène, nous avons fait quelques observations encore incomplètes qui offrent un certain intérêt.

Si nous établissons des règles, il faut convenir que nous ne sommes pas en mesure de donner une explication rationnelle des faits. Pourquoi l'acide gallique, par exemple - et d'autres phénols carboxylés se comportent de même - se décompose-t-il plus facilement au sein des amines aromatiques qu'au sein de l'eau, et plus facilement au sein de cette dernière lorsqu'elle est pure que lorsqu'elle est fortement alcalinisée ? Dans l'état actuel de nos connaissances, ces résultats échappent à une interprétation plausible. Pour ce qui est de la stabilité en présence des alcalis, tout au plus peut-on invoquer la recombinaison inverse synthétique de l'acide carbonique au fur et à mesure de la décomposition.

I. - Une première règle peut se formuler ainsi : L'instabilité du carboxyle soudé au noyau benzénique croît avec le nombre des oxhydriles qui figurent dans la molécule [...].

II. - Une deuxième règle peut être formulée : L'instabilité du carboxyle dans les acides phénols augmente avec le nombre des substitutions halogénées ou autres dans le noyau [...].

III. - Les acides phénols en ortho : CO²H (1) et OH (2), perdent plus facilement CO² que les acides phénols en para : CO²H (1) et OH (4), et ces derniers plus facilement que ceux en méta : CO²H (1) et OH (3), lesquels, d'ailleurs, offrent une stabilité très grande [...].

IV. - L'éthérification du carboxyle, sa combinaison anilidée, aussi bien que l'éthérification des groupes phénoliques donnent de la stabilité à la molécule [...].

V. - Nous arrivons maintenant à des conclu-

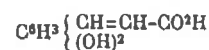
sions assez imprévues qu'on peut traduire dans la proposition suivante :

Les acides phénols perdent plus facilement leur acide carbonique, chauffés au sein des amines aromatiques ou autres qu'au sein de l'eau. En revanche, les alcalis caustiques donnent de la stabilité à la molécules [...].

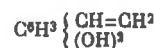
VI. - S'il nous a été permis d'établir quelques règles sur les conditions de décomposition dans les acides phénols monocarboxylés, nos observations sont encore insuffisantes à l'égard des acides phénols, diacides ou dicarboxylés [...].

VII. - L'exemple de l'acide caféique nous montre maintenant qu'il n'est pas nécessaire pour que le carboxyle soit instable qu'il soit soudé directement au noyau.

Dans cet acide, dont nous rappelons la formule



le carboxyle est à l'extrémité d'une chaîne grasse. De 110° à 120° au sein de l'aniline, cet acide se décompose. Il perd CO² et donne un phénol nouveau sans doute de la formule



c'est-à-dire un diphénol dérivé du styrolène, que nous avons isolé, mais que nous n'avons pu encore faire cristalliser. Sa caractéristique est de précipiter en solution aqueuse le perchlorure de fer en rouge acajou, tandis que l'acide caféique précipite en vert.

Au sein de l'alcool, il donne cette même coloration acajou sans précipitation.

VIII. - Par opposition à cette instabilité relative du carboxyle dans les acides-phénols, on peut constater une stabilité beaucoup plus grande dans les acides-alcools, qu'il s'agisse de groupements alcooliques, primaires, secondaires ou tertiaires. Les acides glycolique, lactique, tartrique, citriques, chauffés tour à tour au sein de l'aniline à 240° pendant une heure n'ont point perdu d'acide carbonique. Il se forme des anilides.

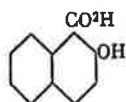
L'acide quinique lui-même, qui est en chaîne fermée, mais qui renferme des groupements alcooliques CH-OH au lieu de groupements phénoliques est un corps stable au sein de l'aniline. Il ne perd aucune trace de CO² à 240°.

Il en est de même des acides bibasiques, soit en chaîne longue, soit en chaîne fermée (acide succinique, phtalique, etc.), on obtient des anilides également.

IX. - Dans la série du naphthalène ou naphthaline, nous n'avons pu étudier, faute d'avoir en mains tous les dérivés phénoliques carboxylés, que les acides naphthoïques α et β et les acides α oxy α naphthoïques, β oxy β naphthoïque. Ces derniers perdent plus facilement CO² que les premiers [...].

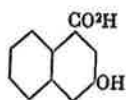
Nous ferons remarquer que précisément dans ces acides oxynaphthoïques, le carboxyle et l'OH sont en ortho, l'un par rapport à l'autre.

Une autre observation mérite d'être signalée et montre que dans la série du naphthalène, les règles générales présidant à la décomposition des acides-phénols concordent avec celles dans la série du benzène. Si on fait réagir un diazo d'amine sur l'acide oxynaphtoïque



l'acide carbonique se dégage à froid, dans la réaction, avec fixation du groupe amine et formation d'azoïque.

La soudure n'a pas lieu sur l'oxynaphtoïque en méta dans lequel l'acide carbonique est stable.



X. - Nous poursuivons en ce moment l'étude de l'action de l'aniline sur l'acide camphorique, acide-alcool, d'après Friedel, acide bibasique, d'après d'autres chimistes.

D'ores et déjà, nous relaterons le fait de sa grande stabilité au sein de l'aniline sans dégagement d'acide carbonique, malgré une chauffe de trois heures à 240°. Le départ de CO² aurait autorisé une distinction profonde entre cet acide et les acides bibasiques proprement dits. Sa stabilité ne permet au contraire aucune déduction, vu que les acides-alcools à ce point de vue se rapprochent des acides bibasiques [...].

De l'ensemble des faits précédents on peut tirer quelques conséquences :

1° La chauffe au sein de l'aniline d'un acide phénol, lorsque le carboxyle sera en ortho ou en para, par rapport à l'OH phénolique permettra de passer de l'acide phénol au phénol correspondant.

Dans certains cas, ce sera là un mode de préparation pratique ;

2° L'inaltérabilité d'un acide phénol au sein de l'aniline à 240° autorise l'hypothèse de la position méta de l'OH par rapport au carboxyle. C'est le cas de l'acide gaïacol carbonique.

On peut donc, soit de la stabilité, soit de l'instabilité des acides complexes au sein de l'aniline, à des températures variables, arriver à des présomptions intéressantes aussi bien sur la fonction que sur la position des groupes fonctionnels.

SUR UN NOUVEL ACIDE DU CHROME, L'HYDRATE SULFOCHROMIQUE ; PAR M. A. RECOURA

(Soc. Chim., 1896, 3e série, t. XV, p. 315)

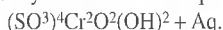
[...] *Sulfochromites*. - J'ai démontré expérimentalement que, dans ces précipités, l'oxyde

métallique est combiné directement à l'oxyde de chrome, comme dans les chromites, et non avec l'acide sulfurique, de telle sorte qu'il convient de représenter ces composés par les formules (SO³)⁴Cr²O³.CuO et (SO³)⁴Cr²O³.K²O. Ces composés correspondent aux chromites Cr²O³.CuO et Cr²O³.K²O. On peut les considérer comme des chromites à radical complexe. Je les appelle des sulfochromites.

On sait que les chromites sont les sels de l'hydrate chromique incomplet Cr²O³.H²O ou Cr²O².(OH)². On doit donc considérer les sulfochromites comme les sels de l'hydrate (SO³)⁴Cr²O²(OH)². Cet hydrate serait un véritable acide du chrome, acide bibasique à radical complexe, correspondant à l'hydrate chromique Cr²O².(OH)². Je l'appelle hydrate sulfochromique.

Ce n'est point là une simple hypothèse, car je suis parvenu à préparer cet hydrate et à en dériver directement ses sels, les sulfochromites.

Préparation et propriétés de l'hydrate sulfochromique. - L'acide chromotétrasulfurique solide Cr²(SO⁴)³.(SO⁴H²)⁴, maintenu à une température de 140-150°, jusqu'à ce qu'il ne change plus de poids, perd 3 molécules d'acide sulfurique. Le composé restant est une poudre grise. C'est l'hydrate sulfochromique

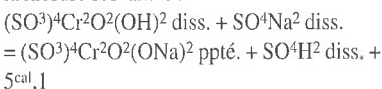


En effet, il renferme pour 1 molécule Cr²O³, 4 molécules SO³ [...]. De plus, il est soluble dans l'eau en donnant une dissolution opaline vert jaunâtre, et cette dissolution a la propriété de précipiter toutes les solutions métalliques, par exemple, la solution de cuivre, en donnant le précipité de sulfochromite de cuivre (SO³)⁴Cr²O³.CuO(2) et la liqueur renferme une quantité d'acide libre équivalente à CuO.

Ce composé est, comme je l'ai déjà fait remarquer, un acide de chrome, acide bibasique, analogue à l'hydrate chromique Cr²O².(OH)² auquel correspondent les chromites.

Les sulfochromites sont des chromites à radical complexe. Mais la présence dans la molécule d'hydrate chromique du radical oxygéné (SO³)⁴ a pour effet d'augmenter considérablement les propriétés acides de cet hydrate. L'hydrate chromique Cr²O².(OH)² est, en effet, un acide très faible. Les chromites alcalins, les seuls solubles, sont fort instables.

Au contraire, l'hydrate sulfochromique (SO³)⁴Cr²O².(OH)² est un acide énergétique, qui décompose tous les sulfates, et sa chaleur de neutralisation est très notablement supérieure à celle de l'acide sulfurique, comme cela résulte de la mesure suivantes :



La chaleur de neutralisation de l'hydrate sulfochromique par la soude dépasse donc de 5^{cal},1 celle de l'acide sulfurique.

On remarquera, en outre que, tandis que l'hy-

drate Cr²O².(OH)² peut à volonté fixer des oxydes pour donner des chromites, ou fixer des acides pour donner des sels de chrome, c'est-à-dire est un hydrate indifférent, il n'en est pas même de l'hydrate (SO³)⁴Cr²O²(OH)² ; il fixe les oxydes avec une grande énergie, comme nous venons de le voir ; mais il ne peut se combiner avec les acides, car, quand on verse dans sa dissolution un acide fort, on en précipite l'hydrate sulfochromique lui-même sous forme d'une matière gélatineuse.

Ainsi donc, dans les sulfochromites, l'oxyde de chrome présente cette propriété curieuse qui n'a encore été observée, je crois, chez aucun hydrate métallique, de fixer simultanément des groupes acides (SO³)⁴ et des groupes basiques comme CuO, K²O, etc., comme cela a lieu pour les composés à fonction complexe que l'on rencontre en chimie organique.

Isométrie des sulfochromites et des chromosulfates. - Pour terminer l'étude de ce composé, je ferai remarquer que l'hydrate sulfochromique (SO³)⁴Cr²O²(OH)² est isomère de l'acide chromosulfurique [Cr²(SO⁴)⁴]H², mais il en diffère profondément en ce que ses sels, les sulfochromites, sont absolument insolubles, tandis que les chromosulfates sont très solubles. Cette insolubilité des sulfochromites provient vraisemblablement de ce que, dans ces composés, l'oxyde métallique est combiné directement à l'oxyde de chrome [...].

EXTRAIT DU PROCÈS VERBAL DE LA SÉANCE DU 14 FÉVRIER 1896

(Soc. Chim., 1896, 3e série, t. XV, p. 337)

Présidence de M. Moissan

[...] M. Beilstein fait hommage à la société de son livre *Handbuch der organischen Chemie*.

M. Poulenc (Camille), fait hommage à la société d'un volume intitulé : *Les nouveautés chimiques*.