

**SUR L'HYDROGÉNATION  
DE NITRILES EN SOLUTION NEUTRE  
AU MOYEN DE MÉTAUX ACTIVÉS  
ET DE  
L'ALLIAGE DE DEVARDA**

Le Doyen de la Faculté des Sciences, sur le rapport de MM. les professeurs Brunner et Chuard, autorise l'impression de la dissertation de M. Auguste Rapin, intitulée : *Sur l'hydrogénation de nitriles en solution neutre au moyen de métaux activés et de l'alliage de Devarda.*

Lausanne, 18 décembre 1908.

*Le Doyen,*  
L. MAILLARD, prof.

SUR  
**L'HYDROGÉNATION**  
DE  
**NITRILES EN SOLUTION NEUTRE**  
AU MOYEN DE MÉTAUX ACTIVÉS  
ET DE  
**L'ALLIAGE DE DEVARDA**

---

**DISSERTATION**

PRÉSENTÉE A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LAUSANNE  
pour l'obtention du grade de docteur ès-sciences

PAR

**AUGUSTE RAPIN**

de Corcelles p/Payerne

ANCIEN ASSISTANT DE CHIMIE A L'UNIVERSITÉ DE LAUSANNE

---

LAUSANNE  
IMPRIMERIE CHARLES PACHE  
3, Cité-derrière, 3  
1908

Le présent travail a été exécuté, durant les années 1906-1908, au Laboratoire de chimie de l'Université de Lausanne, sous la direction de Monsieur le Professeur D<sup>r</sup> H. Brunner.

Je me permets de présenter ici à Monsieur le Professeur Brunner l'expression de ma profonde reconnaissance pour l'appui et les conseils qu'il m'a prodigués pendant mes études et la durée du présent travail.

## CHAPITRE PREMIER

### Sur l'hydrogénation de nitriles en solution neutre au moyen de métaux activés et de l'alliage de Devarda

---

#### INTRODUCTION

Les premiers essais de décomposition de l'eau au moyen de couples métalliques, formés par du zinc uni à un métal plus négatif, ont été faits par MM. *Gladstone et Tribe*<sup>1</sup>. Se basant sur une expérience de *Buff*<sup>2</sup> qui avait obtenu une très petite quantité d'hydrogène en décomposant l'eau à la température ordinaire au moyen d'un couple de zinc et de platine, ces messieurs se demandèrent, si, en rapprochant les plaques le plus possible et en diminuant ainsi la résistance du liquide, la

<sup>1</sup> Berl. Ber. V, (1872), p. 299.

<sup>2</sup> Berl. Ber. V, (1872), p. 299.

combinaison du zinc avec l'oxygène ne pourrait pas s'effectuer plus facilement. Dans ce but, de minces feuilles de zinc et de cuivre furent superposées et réunies l'une à l'autre par un martelage énergique ; ces feuilles, introduites alors dans un flacon contenant de l'eau distillée, décomposèrent ce liquide, ce qui put être constaté par le dégagement de bulles gazeuses. Ils obtinrent un contact encore plus parfait entre le zinc et le cuivre, en plongeant la feuille de zinc dans une solution de sulfate de cuivre, jusqu'à ce qu'elle soit recouverte d'une légère couche de cuivre. Ce couple décomposait l'eau très facilement, déjà à la température ordinaire, et ils s'en servirent dès lors pour leurs essais de réduction. Un grand nombre d'expériences dans lesquelles l'hydrogène fut recueilli et mesuré, montrèrent que la température ambiante exerçait une influence sur le dégagement gazeux et que la réaction devenait plus énergique avec l'élévation de température. D'autres métaux tels que le zinc et le platine donnèrent les mêmes résultats. En pratique ces expériences ont leur importance parce qu'elles offrent un moyen très simple d'obtenir de l'hydrogène pur ; en théorie, il est intéressant de constater que la décomposition d'un composé binaire n'a lieu que si les deux métaux sont très rapprochés l'un de l'autre ; par contre, si le liquide peut pénétrer entre les plaques métalliques, la réaction n'a pas lieu, la résistance est trop grande.

C'est à la suite de ces constatations, que MM. *Gladstone et Tribe*<sup>1</sup> firent une série d'essais de réduction au

<sup>1</sup> Berl. Ber. (1873), p. 270 ; (1878), p. 1265 ; (1883), p. 2489.

moyen du couple zinc-cuivre en le faisant agir sur les iodures alcooliques, l'indigo, le nitrobenzène et sur quelques combinaisons inorganiques telles que : les nitrates, les chlorates, le ferricyanure de potassium, les acides du soufre et de l'arsenic, les oxydes de l'azote, mais ils ne cherchèrent pas à expliquer quelle était son action dans ces différents cas. Les progrès de la chimie moderne ont éclairé ce domaine.

Pour plus de clarté, donnons en premier lieu un résumé sur la nature et la composition physico-chimique des alliages, que nous extrayons d'un article de M. H. Wislicenus<sup>1</sup> : Les alliages sont considérés comme des solutions solides auxquelles les lois qui régissent les solutions ordinaires sont applicables. Les seules particularités propres aux alliages sont les suivantes :

I. Le dissolvant métallique est un conducteur de première classe, ses propriétés électrostatiques et électrodynamiques sont différentes de celles des solutions ordinaires.

II. Grâce à leur tension de dissolution, les métaux se dissolvent directement à l'état d'ions, si bien qu'ils n'ont pas à passer par un état neutre ou moléculaire.

III. Les métaux présentent entre eux et vis-à-vis de leurs dissolvants une affinité différente de celle des solutions ordinaires.

Enfin les alliages présentent encore des propriétés mécaniques caractéristiques.

<sup>1</sup> Journ. für prakt. Ch. LIV, p. 422, 490.

D'après MM. *Heycock* et *Neville*<sup>1</sup> quelques métaux ont pourtant entre eux une certaine affinité chimique, ils forment souvent de véritables combinaisons, en contradiction, il est vrai, avec l'hypothèse des valences, mais qui obéissent à la loi des proportions multiples, comme par ex : AuCd, AuCd<sup>3</sup>, AuAl<sup>2</sup>. On peut donc considérer un alliage soit comme une simple dissolution d'un ou de plusieurs métaux dans un autre, soit d'une ou de plusieurs combinaisons métalliques dans un métal. De là résulte la variété des cas qui peuvent se présenter, aussi bien dans les alliages que dans les solutions ordinaires.

Il arrive donc que certains alliages offrent plus de résistance à certains agents chimiques que les métaux séparés qui les composent ; si le métal dissolvant est peu actif, il protège celui qui est dissous et le plus actif le devient moins parce qu'il est dilué ; souvent aussi, lorsque le dissolvant n'a pas une structure poreuse, le métal dissous est bien protégé.

Dans les combinaisons métalliques, l'activité chimique est encore beaucoup plus amoindrie à cause de l'affinité des composants et lorsque des alliages contenant en dissolution de telles combinaisons sont introduits dans des acides, il arrive souvent que le dissolvant seul est attaqué et que la combinaison se dépose sous forme d'une poudre cristalline inattaquable. Plusieurs auteurs ont étudié ces phénomènes ; citons M. *Förster*<sup>2</sup> puis

<sup>1</sup> Chem. Soc. (1888), p. 666 ; (1891), p. 936 ; (1892), p. 906 ; 1894, p. 64, 65.

<sup>2</sup> Zeitschr. für anorg. Ch. 10, p. 312.

MM. *Kraut et Popp*<sup>1</sup> qui, en traitant lentement par l'eau l'amalgame de sodium, ont obtenu, dans certaines conditions, une combinaison  $\text{Na}^2\text{Hg}^{12}$  inattaquable par l'eau, et qui ne peut se former directement, en introduisant du sodium dans du mercure, que si la température atteint le degré nécessaire à sa formation.

D'après ce qui précède, on constate donc que les alliages et les combinaisons métalliques n'ont pas une action chimique très marquée, ce qui n'est pas le cas par contre des « *métaux activés* », terme que M. Wislicenus a proposé à la place de « *couple métallique* ». Ces composés prennent naissance lorsqu'on plonge un métal pendant quelques secondes dans la solution d'un sel d'un métal substituable. En raison de leur activité chimique, les « *métaux activés* » forment une classe à part que M. *Wislicenus*<sup>2</sup> range entre les alliages et les éléments galvaniques. Nous pouvons dès lors établir la série suivante :

*I. Combinaisons métalliques.* — Elles sont inactives parce que les métaux sont chimiquement liés.

*II. Alliages.* — Ils sont inactifs ; ce sont de vraies solutions solides.

*III. Métaux activés.* — Ils sont très actifs.

*IV. Éléments galvaniques.* — Ils ne sont actifs qu'en présence d'un électrolyte.

<sup>1</sup> Liebig's Ann. 159, p. 183.

<sup>2</sup> Journ. für prakt. Ch. Bd. 54 (1896), p. 23.

M. H. Wislicenus<sup>1</sup> a établi de même la différence entre métaux activés et éléments galvaniques. Dans ces derniers la différence de potentiel entre les électrodes est trop faible pour pouvoir donner naissance au courant électrique comme Volta le croyait ; on recherche maintenant la cause de sa formation dans la différence de potentiel entre électrodes et électrolyte. Comme on le voit, on peut donc négliger la différence de potentiel entre les électrodes par rapport à la somme des différences de potentiel entre électrodes et électrolyte, et c'est ce qui constitue la différence entre les métaux activés et les éléments galvaniques, car pour les premiers cette différence de potentiel n'est pas à négliger.

Il y a quelques années, M. B. Neumann<sup>2</sup> a établi une série des métaux en tenant compte de leur différence de potentiel par rapport à l'hydrogène et ils y sont groupés de la manière suivante :

Métaux alcalins et alcalino-terreux, Mg, Al, Mn, Zn, Cd, Th, Fe, Co, Ni, Pb, H, Bi, As, Sb, Sn, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au.

Les éléments qui se trouvent à gauche de l'hydrogène ont une tension de dissolution et un potentiel plus élevés que ceux qui se trouvent à droite; ils dissocient l'eau en se combinant à l'oxydure. Avec les métaux alcalins et alcalino-terreux, cette dissociation se fait rapidement, puis de plus en plus lentement pour les autres métaux et devient presque nulle pour le plomb.

<sup>1</sup> Journ. für prakt. Ch. Bd. 54, p. 23.

<sup>2</sup> Zeitschrift für phys. Ch. 14, p. 229.

Si un de ces métaux est mis en contact intime avec un des métaux placés à droite de l'hydrogène, on obtient un couple, comme par ex. : + MgAu — qui offre une différence de potentiel plus élevée par rapport au liquide que les métaux séparés et, lorsque le couple est introduit dans l'eau, les ions métalliques positifs se combinent à l'oxydrique et l'hydrogène se dégage. L'aluminium, par exemple, dissocie l'eau très lentement à la température ordinaire, mais si on le met en contact avec une trace de mercure, la réaction devient violente et l'eau est dissociée très rapidement. Le mercure joue le rôle d'agent catalyseur et ce dernier n'est pas autre chose, d'après M. Ostwald<sup>1</sup>, qu'un accélérateur de la réaction ; aussi M. H. Wislicenus<sup>2</sup> en a-t-il conclu que le terme de « métal activé » est plus exact que celui de « couple métallique ».

Avec l'aluminium activé par le mercure, M. Wislicenus fit une série d'essais sur les iodures alcooliques, le nitrobenzène et quelques esters ; il constata que ce métal activé est généralement plus énergique que le zinc activé par le cuivre de MM. Gladstone et Tribe. et cependant il n'est pas arrivé à le faire agir sur les nitriles aliphatiques et aromatiques (acétonitrile, benzonitrile).

Si nous examinons les méthodes de réduction qui ont été appliquées aux nitriles, nous rencontrons d'abord celle de Mendius<sup>3</sup> qui utilise le zinc et l'acide chlorhy-

<sup>1</sup> Zeitschr. für allgemeine Ch. 29, p. 515.

<sup>2</sup> Journ. für prakt. Ch. Bd. 54, p. 29.

<sup>3</sup> Liebig's Ann. 121, 142.

drique. Ce procédé offre un intérêt plutôt théorique que pratique, car le rendement en dérivés aminés est faible. Une méthode plus avantageuse, applicable même aux nitriles de poids moléculaire élevé, et qui donne de bons rendements est celle de M. *Ladenburg*<sup>1</sup> qui fait réagir le sodium sur la solution alcoolique des nitriles. Plus tard M. *Aehrens*<sup>2</sup> réussit à réduire électrolytiquement l'acétonitrile et le propionitrile en solution dans l'acide sulfurique, mais sa méthode ne s'étend pas à tous les nitriles. Enfin citons les travaux plus récents de MM. *Sabatier* et *Senderens*<sup>3</sup> qui opèrent la réduction des nitriles, au moyen d'un courant d'hydrogène en présence de nickel finement divisé, chauffé entre 180° et 200° et qui obtiennent ainsi des amines primaires, secondaires et tertiaires avec séparation d'ammoniaque.

On peut citer encore les travaux de M. *Ipatjew*<sup>4</sup> sur l'hydrogénation des amines aromatiques et de la quinoleine au moyen de l'oxyde de nickel et l'hydrogénation de la benzaldéhyde et de l'acool benzylique en présence de fer ; puis le procédé de MM. *Richard Willstätter* et *E.-W. Mayer*<sup>5</sup> : « Réduction au moyen d'un courant d'hydrogène en présence de platine, à la température ordinaire ». Ces procédés n'ont pas été appliqués aux nitriles. Nous avons étudié l'action de quelques métaux finement pulvérisés sur l'acétonitrile en solution

<sup>1</sup> Berl. Ber. 18, p. 2956 ; Berl. Ber. 19, p. 782.

<sup>2</sup> Zeitschr. für elect. Ch. III (1896), p. 99.

<sup>3</sup> Bull. Soc. chim. Fr. XXXIII, p. 136.

<sup>4</sup> Centr. Blatt I (1908), p. 2027, 2036.

<sup>5</sup> Centr. Blatt I (1908), p. 2087.

aqueuse neutre, pensant trouver ainsi une méthode rationnelle d'hydrogénation des nitriles. Voici les résultats que nous avons obtenus :

|                      |                            |                         | A froid          | A chaud         |
|----------------------|----------------------------|-------------------------|------------------|-----------------|
| 1 gr. d'acétonitrile | + 20 cm <sup>3</sup> d'eau | + 5 gr. de magnésium.   | pas de réaction. | pas de réaction |
| »                    | »                          | + 5 gr. d'aluminium     | »                | »               |
| »                    | »                          | + 5 gr. de zinc         | »                | »               |
| »                    | »                          | + 5 gr. de fer (réduit) | »                | »               |
| »                    | »                          | + 5 gr. de plomb        | »                | »               |
| »                    | »                          | + 5 gr. d'étain         | »                | »               |
| »                    | »                          | + 5 gr. de cuivre       | »                | »               |
| »                    | »                          | + 5 gr. argent (moléc.) | »                | »               |

Les mélanges de ces différents métaux entre eux n'ayant pas non plus réagi sur l'acétonitrile, nous avons eu recours aux métaux activés, préparés d'après la méthode de MM. *Gladstone et Tribe*, en tenant compte de la série de M. *B. Neumann* indiquée à la page 10 : On prend un des métaux placés à gauche de l'hydrogène, pulvérisé aussi finement que possible, et on le plonge pendant quelques minutes (pour le magnésium quelques secondes seulement) dans la solution d'un sel d'un des métaux placés à droite de l'hydrogène, le métal de droite se dépose sur le métal de gauche et ce dernier entre en partie en solution. Les métaux dont nous nous sommes servis ont été activés au moyen d'une solution de sulfate de cuivre à 1 0/0. Voici les résultats que nous avons obtenus:

*Produits de la réaction :*

|  | A froid                                     | A chaud                                     |
|--|---|---|
| 1 gr. d'acétonitrile + 20 cm <sup>3</sup> d'eau + 5 gr. MgCu | éthylamine,<br>acétaldéhyde,<br>ammoniaque. | éthylamine,<br>acétaldéhyde,<br>ammoniaque. |
| 1 gr. d'acétonitrile + 20 cm <sup>3</sup> d'eau + 5 gr. AlCu | éthylamine                                  | éthylamine                                  |
| » » + » » + 5 gr. ZnCu                                       | pas de réaction                             | pas de réaction                             |
| » » + » » + 5 gr. FeCu                                       | »   | »   |
| » » + » » + 5 gr. PbCu                                       | »   | »   |

C'est à la suite de ces essais que M. le professeur D<sup>r</sup> Brunner eut l'idée d'utiliser l'alliage de Devarda comme agent réducteur. Cet alliage a été introduit en chimie analytique par M. A. *Devarda*<sup>1</sup> pour remplacer le zinc et le fer dans les déterminations volumétriques de l'acide azotique. Il en existe deux compositions :

I. 50 p. de cuivre, 45 p. d'aluminium, 5 p. de zinc.

II. 39 p. de cuivre, 59 p. d'aluminium. 2 p. de zinc.

Selon M. *Devarda*, le second alliage doit agir plus énergiquement que le premier, mais les essais que nous avons effectués n'ont fait constater aucune différence, du moins pour la réduction des nitriles et nous avons plutôt employé le premier dont nous avons une certaine quantité à disposition. Par une série d'expériences, nous avons constaté que cet alliage, finement pulvérisé, réduit plus facilement les nitriles en solution neutre et chaude que le magnésium activé par le cuivre. Comme nous l'avons déjà vu plus haut, M. H. Wisli-

<sup>1</sup> Chem. Zeitg. 16, p. 1952; Ausgewählte Meth. der anal. Ch. II, p. 484.

ceus admet que les alliages métalliques proprement dits n'ont pas une activité chimique très marquée, que cette dernière est au contraire plus énergique pour les couples métalliques et les métaux activés et que la présence d'un troisième métal dans ces derniers n'augmente pas l'activité du métal le plus actif.

L'alliage de Devarda fait donc exception à la théorie de M. Wislicenus, puisque dans toutes les expériences que nous avons faites, il a toujours réagi plus énergiquement que les métaux activés. Ce fait paraît confirmer l'hypothèse de M. le professeur D<sup>r</sup> Brunner, d'après laquelle les activités chimiques de deux métaux s'ajoutent l'une à l'autre, lorsqu'ils sont en présence d'un métal beaucoup moins électropositif qu'eux. Nous aurions donc, dans l'alliage de Devarda, deux couples métalliques, l'aluminium-cuivre et le zinc-cuivre, dont les activités chimiques s'additionneraient, puisque l'aluminium-cuivre seul réagit faiblement sur l'acétonitrile et que le zinc-cuivre seul ne réagit pas du tout.

Ce qui prouve encore l'action énergique de l'alliage de Devarda, c'est qu'il fonctionne comme agent de condensation, puisque à deux reprises, avec le benzoni-trile et le para-tolunitrile, nous avons constaté des produits de cette nature. Le magnésium-cuivre, qui est pourtant le plus énergique parmi les métaux activés que nous avons étudiés, n'a pas conduit à la formation de produits de condensation.

L'emploi de l'alliage de Devarda est donc ainsi généralisé, puisqu'il n'a été utilisé jusqu'à maintenant que pour la réduction de l'acide azotique en ammoniac dans les déterminations volumétriques.

### I. Acide cyanhydrique.

Lorsqu'on fait agir l'alliage de Devarda sur une solution aqueuse d'acide cyanhydrique, on constate une réaction énergique qui ne commence qu'après un chauffage de 15 à 20 minutes. On opère comme suit : Dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant et d'un entonnoir à robinet, on introduit :

10<sup>gr</sup> d'alliage de Devarda,  
10 cm<sup>3</sup> d'acide cyanhydrique à 10 0/0,  
20-30 cm<sup>3</sup> d'eau.

On adapte à la partie supérieure du réfrigérant un tube qui aboutit dans un appareil d'absorption de Peligot, surmonté d'un appareil de Varrentrapp et Will et contenant de l'acide chlorhydrique à 20 0/0. Lorsque le dégagement d'hydrogène a cessé, on soumet le mélange à une distillation et on évapore ensuite au bain-marie le contenu de l'appareil d'absorption. Il est resté ainsi un sel incolore qui n'était que du chlorure d'ammonium en quantité très minime, car 10 cm<sup>3</sup> d'acide cyanhydrique à 10 0/0 ont donné 0<sup>gr</sup>0259 de chlorure d'ammonium, correspondant à 0<sup>gr</sup>,008239 d'ammoniaque, ce qui constitue un rendement de 0,8239 0/0.

La présence du chlorure d'ammonium a été confirmée par l'analyse du chloroplatinate.

0<sup>g</sup>2237 de substance ont donné 0<sup>g</sup>0975 de Pt.

|                |  |
|----------------|--|
| Trouvé :       | Calculé pour $(\text{NH}_4\text{Cl})_2\text{PtCl}_4$ : |
| Pt = 43,58 0/0 | Pt = 43,89 0/0   |

La plus grande partie de l'acide cyanhydrique échappe à la réaction, car nous avons constaté que le résidu de la distillation était en partie formé par des cyanures métalliques. On les reconnaît en ajoutant au résidu de l'acide sulfurique dilué : Il se dégage de l'acide cyanhydrique reconnaissable à son odeur et par le réactif de Schönbein (papier imbibé de teinture de gaïac et de sulfate de cuivre), qui se colore en bleu.

Dans une nouvelle opération nous avons constaté encore la formation d'aldéhyde formique de la manière suivante : On acidule le produit de la réaction avec de l'acide phosphorique et on le soumet à une distillation. Le liquide distillé contient de l'aldéhyde formique, mais la quantité étant trop faible pour pouvoir la déterminer, nous avons dû nous borner à l'oxyder en acide formique au moyen du réactif de Tollens (solution ammoniacale d'oxyde d'argent) ; un dépôt d'argent métallique prouvait déjà la présence d'aldéhyde et la formation d'acide formique a été confirmée en soumettant la solution, acidulée par de l'acide phosphorique, à une distillation. Le liquide distillé, transformé en formiate alcalin neutre, s'est coloré en rouge par adjonction d'une goutte de perchlorure de fer.

*Action du magnésium-cuivre.* — L'emploi du Mg-Cu a donné un résultat tout à fait analogue à celui obtenu avec l'alliage de Devarda ; il faut cependant remarquer que la réaction commence déjà à la température ordinaire, mais que le rendement en ammoniaque est plus faible, car pour 10 cm<sup>3</sup> d'acide cyanhydrique à 10 %, on obtient 0<sup>gr</sup>0058 de chlorure d'ammonium correspondant à 0<sup>gr</sup>00184 d'ammoniaque, ce qui constitue un rendement de 0,184 %. La présence du chlorure d'ammonium a été confirmée par l'analyse du chloroplatinate :

0<sup>gr</sup>1660 de substance ont donné 0<sup>gr</sup>0729 Pt.

|              |  |
|--------------|--|
| Trouvé :     | Calculé pour (NH <sub>4</sub> Cl) <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> : |
| Pt = 43,91 % | Pt = 43,99 %   |

Comme dans la réaction avec l'alliage de Devarda, la plus grande partie de l'acide cyanhydrique échappe à la réaction, car on le retrouve combiné aux métaux. Quant à l'aldéhyde formique, elle est aussi en quantité trop faible pour pouvoir la déterminer et nous nous sommes bornés à l'oxyder en acide formique. Ce dernier transformé en formiate alcalin neutre s'est coloré en rouge en présence de perchlorure de fer.

## II. Acétonitrile.

*Mendius*<sup>1</sup>, en faisant agir le zinc et l'acide sulfurique sur l'acétonitrile, n'obtenait que de l'éthylamine, tandis qu'en faisant agir l'alliage de Devarda, nous avons obtenu de l'éthylamine, de l'aldéhyde acétique et de l'ammoniaque. L'alliage de Devarda réagit énergiquement sur une solution aqueuse et chaude d'acétonitrile. Nous nous sommes servis du même appareil que pour la réduction de l'acide cyanhydrique et les quantités employées ont été de :

10<sup>gr</sup> d'acétonitrile,  
30<sup>gr</sup> d'alliage de Devarda,  
20-30 cm<sup>3</sup> d'eau.

Lorsque la réduction est terminée, on soumet le mélange à une distillation, le produit de cette dernière est recueilli dans de l'acide chlorhydrique à 20% et l'aldéhyde acétique extraite de cette solution avec de l'éther. Après avoir traité ce dernier par du chlorure de calcium fondu, on y introduit un courant d'ammoniaque sec : l'aldéhyde est précipitée à l'état d'aldéhyde-ammonia-

<sup>1</sup> Liebig's Ann. 121, p. 142.

que. Cette dernière, séparée de l'éther par filtration, a été dissoute dans très peu d'eau, traitée par de l'acide sulfurique étendu et le mélange a été soumis à une distillation. On obtient de cette manière l'aldéhyde acétique qui bout à 21<sup>o</sup>, on la reçoit dans un récipient bien refroidi où elle se condense. Le réactif de Tollens l'oxyde en acide acétique avec dépôt d'argent métallique, et l'acide mis en liberté par de l'acide sulfurique dilué, puis soumis à une distillation, a coloré en rouge une solution neutre de perchlorure de fer. Une solution de fuchsine décolorée par l'anhydride sulfureux s'est recolorée au bout de peu de temps en présence de cette aldéhyde.

*Ethylamine.* — Après avoir évaporé au bain-marie la solution chlorhydrique, débarrassée de l'aldéhyde acétique, on obtient un résidu cristallin constitué par du chlorure d'ammonium et du chlorhydrate d'éthylamine. On extrait ce dernier avec de l'alcool absolu froid, dans lequel il est très soluble, tandis que le chlorure d'ammonium y est peu soluble. Après six extractions et purifications par l'alcool absolu, on obtient le chlorhydrate d'éthylamine pur, ce qui a été prouvé par l'analyse du chloroplatinate.

0g<sup>r</sup>2770 de substance ont donné 0g<sup>r</sup>08893 Pt.

|             |  |
|-------------|--|
| Trouvé :    | Calculé pour $(C^2H^5NH^2HCl)^2PtCl^4$ : |
| Pt = 39,1 % | Pt = 39,00 %                             |

Le rendement en éthylamine a été de 44-45 %.

Nous avons fait la preuve que l'amine obtenue était bien une amine primaire, en chauffant la base avec du chloroforme et de la potasse alcoolique : Il s'est formé de l'isocyanure de méthyle, reconnaissable à son odeur caractéristique et désagréable (Réaction d'Hofmann).

*Action du magnésium-cuivre.* — Si l'on remplace l'alliage de Devarda par le magnésium-cuivre, les produits de la réaction sont exactement les mêmes que ceux que nous venons d'étudier. Il faut pourtant remarquer que le rendement en éthylamine est plus faible avec le magnésium-cuivre, car pour 10<sup>gr</sup> d'acétonitrile, nous avons obtenu 4<sup>gr</sup>771 de chlorhydrate d'éthylamine, ce qui constitue un rendement de 26,34<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

---

### III. Propionitrile.

Par action du zinc et de l'acide chlorhydrique sur l'acétonitrile, MM. *Mendius*<sup>1</sup>, *Sierch*<sup>2</sup>, *Silva*<sup>3</sup>, *Linne-mann*<sup>4</sup>, ont obtenu la propylamine normale. Il n'en est pas de même lorsqu'on fait agir l'alliage de Devarda sur le propionitrile, car, comme nous l'avons constaté, il se forme de l'éthylamine, de la méthyl-éthylamine, de la méthyl-propylamine, de l'aldéhyde propionique et de l'ammoniaque.

Nous avons opéré de la manière suivante : Dans un ballon de 200 cm<sup>3</sup> de capacité, muni d'un réfrigérant ascendant, on introduit :

10<sup>gr</sup> de propionitrile,  
30<sup>gr</sup> d'alliage de Devarda,  
20-30 cm<sup>3</sup> d'eau.

On chauffe le mélange, pendant quelques minutes, sur une petite flamme, pour amorcer la réaction qui se produit ensuite d'elle-même, sans le concours de la chaleur. Dès que le liquide qui surnage a pris une cou-

<sup>1</sup> Liebig's Ann. 121, p. 133.

<sup>2</sup> Liebig's Ann. 131, p. 137.

<sup>3</sup> Zeitschr. für Ch. (1869), p. 638.

<sup>4</sup> Liebig's Ann. 161, p. 44.

leur jaune-clair, la réaction est terminée. Nous avons essayé d'isoler les combinaisons obtenues de plusieurs manières :

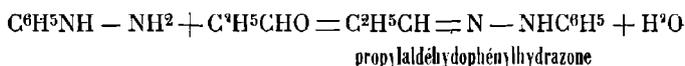
1<sup>o</sup> *Par extraction avec de l'éther.* — Les produits de la réaction sont très solubles dans l'éther, mais dès qu'on distille ce dernier, la plus grande partie des amines passent avec lui. Même après plusieurs distillations fractionnées, nous ne sommes pas arrivés à débarrasser l'éther des amines qu'il contenait en dissolution et nous avons abandonné la méthode.

2. *Par distillation, en faisant absorber les produits de la distillation par de l'acide chlorhydrique à 20<sup>o</sup>/0.* — Cette méthode a donné de mauvais résultats, parce que les chlorhydrates sont si déliquescents qu'il a été impossible de les séparer.

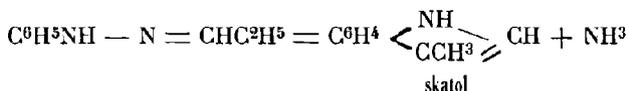
3. *Par distillation, en faisant absorber le liquide distillé par de l'acide phosphorique à 10<sup>o</sup>/0.* Cette méthode a donné un excellent résultat, parce que les phosphates de méthyl-éthylamine, méthyl-propylamine cristallisent très bien ; ils n'ont pas été préparés jusqu'à maintenant. Voici comment nous avons opéré : Lorsque la réduction du propionitrile est terminée, on soumet le mélange à une distillation ; le produit de cette dernière, après avoir été absorbé par de l'acide phosphorique à 10<sup>o</sup>/0, est traité avec de l'éther qui lui enlève l'aldéhyde propionique. Cette dernière a été identifiée par la réaction de M. *E. Fischer*<sup>1</sup> : On chauffe quel-

<sup>1</sup> Berl. Ber. XXII, p. 104.

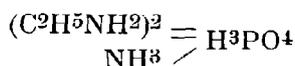
ques gouttes d'aldéhyde propionique avec la double quantité de phénylhydrazine à 80° ; il se forme de la propylaldéhydophénylhydrazone.



On filtre, et, pour enlever l'excès de phénylhydrazine, on lave le produit avec de l'acide acétique dilué. La propylaldéhydophénylhydrazone, chauffée alors à 180° dans un petit tube en présence de chlorure de zinc, se transforme en skatol que l'on reconnaît facilement à son odeur repoussante.



*Diéthylaminophosphate d'ammonium.* — La solution phosphorique, débarrassée de l'aldéhyde propionique, est évaporée au bain-marié jusqu'à consistance sirupeuse et cette masse, traitée par de l'alcool absolu, laisse déposer un phosphate peu soluble qu'on purifie par cristallisations dans l'alcool dilué (1 partie d'alcool, 1 partie d'eau). C'est un diéthylaminophosphate d'ammonium.



ce qui a été prouvé par l'analyse :

0<sup>gr</sup>2440 de substance ont donné 0<sup>gr</sup>2661 Mg<sup>2</sup>P<sup>2</sup>O<sup>7</sup>.

|                      |              |                              |
|----------------------|--------------|------------------------------|
| Trouvé :             | Calculé pour | $(C^2H^5NH^2)_2 = H^3PO_4$ : |
|                      |              | $NH^3$ ✓                     |
| $H^3PO_4 = 47,58 \%$ |              | $H^3PO_4 = 47,80 \%$         |

Le rendement en éthylamine a été de 30-31 %. Le diéthylaminophosphate d'ammonium n'a pas encore été préparé jusqu'à maintenant. Il fond à 207°, il est très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool absolu froid, un peu soluble dans l'alcool absolu chaud, plus soluble, par contre, dans un mélange de parties égales d'eau et d'alcool, duquel il cristallise en longues aiguilles aplaties.

Pour faire la preuve que ce phosphate était bien celui d'éthylamine et d'ammonium, nous avons introduit dans de l'acide phosphorique à 10 %, 1 molécule d'ammoniaque et 2 molécules d'éthylamine. Nous avons obtenu de cette manière un produit absolument identique au précédent, fondant à 207°.

Après avoir séparé, comme nous venons de le voir, le diéthylaminophosphate d'ammonium, on ajoute aux eaux-mères leur volume d'éther, il se forme au bout de quelque temps un magma de petits cristaux microscopiques. Au premier abord, ce magma cristallin paraissant homogène, nous l'avons recueilli, séché et soumis à une distillation en présence de carbonate de sodium sec. La base mise en liberté distillait à une température constante voisine de 70° et ne donnait pas la réaction des amines primaires de Hofmann. Comme elle était très volatile à la température ordinaire, nous l'avons recueillie dans de l'acide chlorhydrique, puis le chlorhydrate a été transformé en chloroplatinate,

parce qu'il était trop déliquescent. Le sel de platine cristallisait en aiguilles jaune-orangé, fondant à 201<sup>o</sup>, qui paraissaient être identiques au chloroplatinate de méthyl-propylamine préparé par MM. *R. Stovmer* et *V. Freiherr von Lepel*<sup>1</sup>. L'analyse élémentaire et le dosage du platine ont donné les résultats suivants :

0<sup>gr</sup>2587 de substance ont donné CO<sup>2</sup> = 0<sup>gr</sup>1805,  
H<sup>2</sup>O = 0<sup>gr</sup>0930.

0<sup>gr</sup>1361 de substance ont donné Pt = 0<sup>gr</sup>0487.

Trouvé :      Calculé p<sup>r</sup>  $\left( \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{matrix} \right) > \text{NH.HCl} \right)_2\text{PtCl}_4$  :

C = 19,02 0/0

C = 17,33 0/0

H = 3,90 0/0

H = 4,31 0/0

Pt = 35,34 0/0

Pt = 35,04 0/0.

Les résultats trouvés pour le platine et l'hydrogène correspondaient assez bien aux résultats calculés, mais une différence de 2 0/0 de carbone n'était pas admissible, aussi avons-nous fait subir au produit une nouvelle purification, en le faisant recristalliser dans l'eau, avant de le soumettre une seconde fois à l'analyse.

Voici les résultats de cette nouvelle analyse :

0<sup>gr</sup>1036 de substance ont donné CO<sup>2</sup> = 0<sup>gr</sup>0706,  
H<sup>2</sup>O = 0<sup>gr</sup>0370.

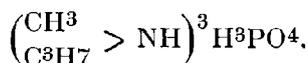
0<sup>gr</sup>1499 de substance ont donné Pt = 0<sup>gr</sup>0512.

<sup>1</sup> Berl. Ber. XXIX, (1896), p. 2113.

|                |  |  |  |
|----------------|--|--|--|
| Trouvé :       |  | Calculé pour $\left(\begin{smallmatrix} \text{CH}^3 \\ \text{C}^3\text{H}_7 \end{smallmatrix} > \text{NH} \right) \text{HCl} \cdot 2\text{PtCl}_4 :$ |  |
| C = 18,76 0/0  |  | C = 17,33 0/0  |  |
| H = 3,96 0/0   |  | H = 4,31 0/0   |  |
| Pt = 34,15 0/0 |  | Pt = 35,04 0/0.  |  |

Les résultats de cette analyse, encore moins concordants que ceux de la première, nous ont fait supposer la présence de deux produits différents, cristallisant dans les mêmes conditions, de la même manière. Pour vérifier cette supposition, nous avons préparé une nouvelle quantité de phosphate et nous avons examiné au microscope le magma cristallin qui se forme par adjonction d'éther à la solution alcoolique. Nous nous sommes alors aperçus que ce magma était formé d'un mélange d'aiguilles et de lamelles et nous avons réussi, par cristallisations fractionnées dans l'alcool propylique, à obtenir deux produits purs :

1° *Phosphate de méthyl-propylamine.*



Le premier produit qui cristallise dans l'alcool propylique est le phosphate de méthyl-propylamine, ce qui a été prouvé par l'analyse.

0<sup>gr</sup>2090 de substance ont donné 0<sup>gr</sup>1476 Mg<sup>2</sup>P<sup>2</sup>O<sup>7</sup>.

|  |  |  |  |
|--|--|--|--|
| Trouvé :                                   |  | Calculé pour $\left(\begin{smallmatrix} \text{CH}^3 \\ \text{C}^3\text{H}_7 \end{smallmatrix} > \text{NH} \right)^3 \text{H}^3\text{PO}^4 :$ |  |
| H <sup>3</sup> PO <sup>4</sup> = 31,05 0/0 |  | H <sup>3</sup> PO <sup>4</sup> = 30,91 0/0   |  |

Ce phosphate cristallise en lamelles brillantes, très solubles dans l'eau et l'alcool, peu solubles dans un mélange d'alcool et d'éther, dans les alcools propylique et amylique froids ; elles fondent à 146<sup>o</sup>-148<sup>o</sup>. Ces lamelles soumises à une distillation en présence de carbonate de sodium sec, fournissent la base, dont les analyses sont difficilement concordantes parce qu'elle est très volatile et très hygroscopique ; elle bout à 62<sup>o</sup>-64<sup>o</sup>, est très soluble dans l'eau et elle est identique à la méthyl-propylamine étudiée par MM. *R. Stærmer* et *V. von Lepel* <sup>1</sup>. La méthyl-propylamine, introduite dans l'acide chlorhydrique, forme un chlorhydrate si déliquescent et si volatil dans le vide, qu'il est impossible de le faire cristalliser, aussi l'avons-nous transformé en chloroplatinate.

*Chloroplatinate de méthyl-propylamine.*



Ce sel cristallise d'une solution aqueuse concentrée, en aiguilles oranges, fondant à 200<sup>o</sup> en se décomposant comme celui préparé par *M. R. Stærmer*. Soumis à l'analyse, il a donné les résultats suivants :

0<sup>gr</sup>1243 de substance ont donné CO<sup>2</sup> = 0<sup>gr</sup>0788,

H<sup>2</sup>O = 0<sup>gr</sup>0464.

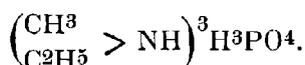
0<sup>gr</sup>1065 de substance ont donné Pt = 0<sup>gr</sup>0373.

<sup>1</sup> Berl. Ber. (1896), p. 2113.

|                |                |  |      |                   |
|----------------|----------------|--|------|-------------------|
| Trouvé :       | Calculé pour   | $(\text{CH}_3 > \text{C}_3\text{H}_7)\text{NH} \cdot \text{HCl}$ | $^2$ | $\text{PtCl}_4$ : |
| C = 17,29 0/0  | C = 17,33 0/0  |  |      |                   |
| H = 4,14 0/0   | H = 4,31 0/0   |  |      |                   |
| Pt = 35,02 0/0 | Pt = 35,04 0/0 |  |      |                   |

Ces résultats confirment la présence de la méthyl-propylamine dont le rendement a été de 41 0/0.

## 2. Phosphate de méthyl-éthylamine.



Après la séparation du phosphate de méthyl-propylamine, il se dépose, par concentration de la solution dans l'alcool propylique, le phosphate de méthyl-éthylamine, ce qui a été confirmé par l'analyse :

0<sup>g</sup>4169 de substance ont donné 0<sup>g</sup>3379  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$

|                                     |                                      |  |                           |
|-------------------------------------|--------------------------------------|--|---------------------------|
| Trouvé :                            | Calculé pour                         | $(\text{CH}_3 > \text{C}_2\text{H}_5)\text{NH})^3$ | $\text{H}_3\text{PO}_4$ : |
| $\text{H}_3\text{PO}_4 = 35,64$ 0/0 | $\text{H}_3\text{PO}_4 = 35,63$ 0/0. |  |                           |

Ce phosphate cristallise en fines aiguilles soyeuses fondant à 166-168°, très solubles dans l'eau et l'alcool, peu solubles dans un mélange d'alcool et d'éther, assez solubles dans les alcools propylique et amylique froids. Soumises à une distillation en présence de carbonate de sodium sec, ces aiguilles fournissent la base qui dis-

tille à la température de 34°-35° comme la méthyl-éthylamine préparée par MM. *Skraup* et *Wiegmann*<sup>1</sup>. Cette amine, introduite dans l'acide chlorhydrique, forme un chlorhydrate qui cristallise difficilement, nous en avons donc préparé le chloroplatinate.

*Chloroplatinate de méthyl-éthylamine.*



Ce sel cristallise d'une solution aqueuse en fines aiguilles jaune-d'or, fondant à 207°, dont l'analyse a donné :

0<sup>g</sup>0602 de substance ont donné 0<sup>g</sup>0222 Pt.

Trouvé :      Calculé pour  $\left( \begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \text{C}^2\text{H}^5 \end{array} > \text{NH.HCl} \right)^2 \text{PtCl}_4 :$

Pt = 36,87 0/0

Pt = 36,90 0/0.

Le rendement en méthyl-éthylamine a été de 13 0/0.

*Action du magnésium-cuivre.* — La réduction du propionitrile avec le magnésium-cuivre a fourni exactement les mêmes résultats qualitatifs que l'alliage de Devarda et les produits ont été séparés de la même manière. Il faut cependant remarquer que la réaction

<sup>1</sup> Monatshefte für Ch. X, p. 107.

avec le magnésium-cuivre commence déjà à froid et que le rendement en dérivés aminés a été un peu plus faible :

Rendement en éthylamine 25 0/0.

» » méthyl-propylamine 40 0/0.

» » méthyl-éthylamine 10 0/0.

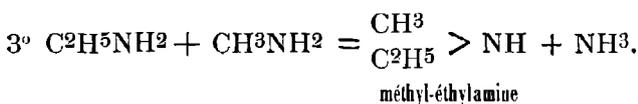
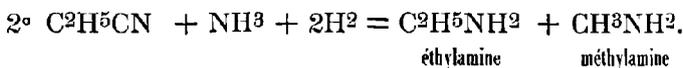
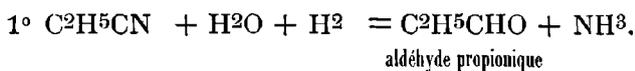
Comme nous venons de le constater par les expériences qui précèdent, il ne s'est jamais formé de propylamine, et pour éviter toute erreur, nous nous sommes servis de propionitriles de préparation et de provenance différentes, savoir, de celui de M. Merck à Darmstadt et de celui de M. Kahlbaum à Berlin, dont les points d'ébullition vérifiés, indiquaient le propionitrile pur. Enfin nous en avons préparé nous-mêmes par deux méthodes différentes, soit en partant de l'iodure d'éthyle chauffé avec du cyanure de potassium (*Rossi*<sup>1</sup>), soit en distillant un mélange d'éthyl-sulfate de baryum et de cyanure de potassium (*Pelouze*<sup>2</sup>) ; la méthode de M. *P. Walden*<sup>3</sup>, en partant du sulfate neutre d'éthyle et du cyanure de potassium n'a paru que plus tard et nous ne l'avons pas utilisée. Ces nitriles ont tous donné les mêmes produits de réduction, c'est-à-dire : l'éthylamine, la méthyl-éthylamine, la méthyl-propylamine, l'ammoniaque et l'aldéhyde propionique. Il résulte donc de ces recherches que le propionitrile subit, en partie, un démembrement de

<sup>1</sup> Liebig's Ann. 159, 79.

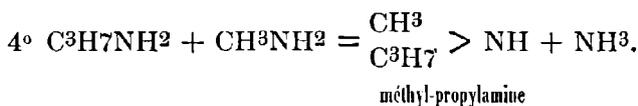
<sup>2</sup> Liebig's Ann. 10, 249.

<sup>3</sup> Berl. Ber. (1907), p. 3216.

la molécule avec séparation du groupe CN—, ce qui permet d'en déduire les équations suivantes :



La propylamine, qui prend évidemment naissance, réagit ensuite avec une partie de la méthylamine pour former la méthyl-propylamine :



#### IV. Butyronitrile normal.

MM. *Linnemann et Zotta*<sup>1</sup>, en réduisant le butyronitrile normal au moyen du zinc et de l'acide sulfurique, n'ont obtenu que la butylamine normale, tandis que par réduction au moyen de l'alliage de Devarda, on obtient : de la butylamine normale, de la dibutylamine, de l'aldéhyde butyrique et de l'ammoniaque. On opère comme suit : Dans un ballon de 200 cm<sup>3</sup> de capacité, muni d'un réfrigérant ascendant, on introduit :

- 10 gr de butyronitrile normal,
- 30-40 cm<sup>3</sup> d'eau,
- 30 gr d'alliage de Devarda.

On chauffe le mélange pendant quelques minutes pour amorcer la réaction qui continue ensuite d'elle-même sans le concours de la chaleur. Comme le butyronitrile normal est réduit un peu plus difficilement que le propionitrile, l'hydrogénation n'est pas encore terminée, lorsque les trente grammes d'alliage ont réagi, on est donc obligé de répéter, à deux reprises, la même opération, avec 10 gr d'alliage de Devarda.

Pendant la réaction, il se dégage de l'ammoniaque que l'on reconnaît à son odeur. Nous l'avons du reste

<sup>1</sup> Liebig's Ann. 162, 3.

identifié en le recueillant dans de l'acide chlorhydrique et en en préparant le chloroplatinate qui a été soumis à l'analyse :

0<sup>g</sup>2012 de substance ont donné : 0<sup>g</sup>0885 Pt.

|                |   |
|----------------|---|
| Trouvé :       | Calculé pour $(\text{NH}_4\text{Cl})_2.\text{PtCl}_4$ : |
| Pt = 43,98 0/0 | Pt = 43,89 0/0.   |

Lorsque la réduction est terminée, on soumet le mélange à une distillation, on recueille les produits dans de l'acide chlorhydrique à 20 0/0. On traite ensuite cette solution avec de l'éther qui la débarrasse de l'aldéhyde butyrique. Cette dernière a été identifiée par ses propriétés qui correspondent à celles indiquées par M. *Brühl*<sup>1</sup>. Elle bout à 73°, s'oxyde lentement à l'air, rapidement avec le réactif de Tollens, en acide butyrique qu'on reconnaît à son odeur caractéristique et par le perchlorure de fer qui produit un précipité brun floconneux dans la solution neutre du sel alcalin de l'acide.

*Butylamine*.— La solution, débarrassée de l'aldéhyde butyrique est évaporée au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse, alcalinisée par la soude et soumise à une distillation. La base passe à 73° sous 715 mm., elle réduit facilement une solution alcalino-tartrique de cuivre, d'argent ammoniacal ou de mercure et donne la réaction des amines primaires de Hofmann.

<sup>1</sup> Liebig's Ann. 203, 18.

Elle réagit avec le sulfure de carbone en solution alcoolique et donne le butylthiosulfocarbamate de butylammonium. Ce dernier traité par du chlorure mercurique donne le butylthiosulfocarbamate de mercure qui, chauffé, se dédouble en sulfure de mercure, hydrogène sulfuré et sénévol. Ces propriétés correspondent à celles indiquées par MM. *Linnemann* et *Zotta*<sup>1</sup>, pour la butylamine normale et l'analyse du chloroplatinate a confirmé sa présence :

0<sup>g</sup>2490 de substance ont donné : 0<sup>g</sup>0873 Pt.

|                |  |
|----------------|--|
| Trouvé :       | Calculé pour $(C^4H^9NH^2HCl)^2PtCl^4$ : |
| Pt = 35,06 0/0 | Pt = 35,04 0/0.                          |

Le chloroplatinate de butylamine forme des feuillets cristallins jaune-d'or, difficilement solubles dans l'eau froide, facilement dans l'eau chaude.

Le rendement en butylamine a été de 83 0/0.

*Dibutylamine.* — Après distillation de la butylamine au bain-marie, on extrait le résidu du ballon avec de l'éther, on sèche la solution étherée avec du chlorure de calcium fondu et l'on soumet à une distillation. Les dernières traces de la butylamine normale passent avec l'éther, puis le thermomètre monte à 160<sup>o</sup>, température à laquelle passe la dibutylamine qui n'a plus donné la réaction des amines primaires et qui est iden-

<sup>1</sup> Liebig's Ann. 162, 3.

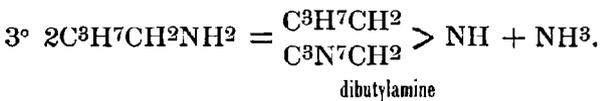
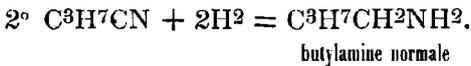
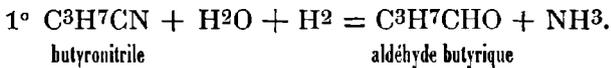
tique à celle étudiée par M. V. Meyer<sup>1</sup>. Sa présence a du reste encore été confirmée par l'analyse du chloroplatinate.

0<sup>g</sup>1609 de substance ont donné : 0<sup>g</sup>0313 Pt.

Trouvé :      Calculé pour  $\left[ \begin{array}{c} \text{C}^4\text{H}^9 \\ \text{C}^4\text{H}^9 \end{array} \right] > \text{NH} \cdot \text{HCl} \Big]_2 \text{PtCl}_4$  :  
 Pt = 29,27 0/0                      Pt = 29,17 0/0.

Le rendement en dibutylamine a été de 10 0/0.

Il faut remarquer que le butyronitrile est un peu plus difficilement réductible que le propionitrile ; sa molécule ne subit du reste pas de démembrement, et l'on peut exprimer la réaction par les trois équations suivantes :



<sup>1</sup> Berl. Ber. 10, p. 130.

## V. Benzonitrile.

Les procédés de réduction appliqués jusqu'à maintenant au benzonitrile ne sont pas très nombreux. Citons en premier lieu celui de *Mendius*<sup>1</sup>, qui hydrogénait le benzonitrile au moyen du zinc et d'une solution alcoolique d'acide chlorhydrique et qui obtenait par ce moyen de la benzylamine. M. *Spica*<sup>2</sup> a fait remarquer qu'il se forme dans cette réaction, à côté de la benzylamine, beaucoup de di- et un peu de tribenzylamine, avec dégagement d'ammoniaque. Plus tard M. *Hofmann*<sup>3</sup>, en faisant agir le sodium sur une solution alcoolique du nitrile, obtint du cyanure de sodium et de la kyaphénine ( $C^6H^5CN$ )<sup>3</sup>. MM. *Bamberger* et *Lodter*<sup>4</sup>, en répétant cette dernière opération avec une solution bouillante du nitrile, obtinrent du cyanure de sodium, du benzène, de la benzylamine et une très grande quantité d'acide benzoïque.

Lorsqu'on fait agir l'alliage de Devarda sur le benzonitrile, les résultats sont différents, car on obtient de la benzylamine, de la dibenzylamine, de l'aldéhyde ben-

<sup>1</sup> Liebig's Ann. 121, 144.

<sup>2</sup> Jahresber. der Ch. (1880), 413.

<sup>3</sup> Berl. Ber. 1. 198.

<sup>4</sup> Berl. Ber. 20, p. 1709.

zoïque, de l'ammoniaque et un produit nouveau, la diphenyléthylèneimide. On opère comme suit : Dans un ballon de 200 cm<sup>3</sup> de capacité, muni d'un réfrigérant ascendant, on introduit :

10<sup>gr</sup> de benzonitrile,  
30<sup>gr</sup> d'alliage de Devarda.  
50 cm<sup>3</sup> d'eau.

On chauffe le mélange sur une petite flamme pour amorcer la réaction. Lorsque le liquide surnageant a pris une couleur jaune-clair, la réaction est terminée. Si tel n'est pas le cas lorsque les 30 gr. d'alliage ont réagi, on en rajoute 10-15<sup>gr</sup> et on répète l'opération jusqu'à ce que la coloration jaune soit obtenue. Dans la majeure partie des essais que nous avons faits, la réaction était déjà terminée avec 30 gr. d'alliage de Devarda.

Pendant la réaction, il se dégage de l'ammoniaque, qui a été recueilli dans de l'acide chlorhydrique et identifié par l'analyse du chloroplatinate :

0<sup>gr</sup>1357 de substance ont donné : 0<sup>gr</sup>0549 Pt.

|              |  |
|--------------|--|
| Trouvé :     | Calculé pour (NH <sup>4</sup> Cl) <sup>2</sup> PtCl <sup>4</sup> : |
| Pt = 43,79 % | Pt = 43,89 %.  |

*Diphényléthylèneimide.* — La réaction terminée, on extrait la masse avec de l'éther et, après distillation de ce dernier, on obtient une huile jaune-foncé qui, additionnée de son volume d'alcool absolu, laisse dépo-

ser, au bout de quelque temps, de fines aiguilles blanches et soyeuses fondant à 153°, la diphenyléthylèneimide dont le rendement a été de 3-4 0/0. L'étude de ce nouveau produit sera développée à la page 43.

*Aldéhyde benzoïque.* — Après séparation de la diphenyléthylèneimide, on traite les eaux-mères par de l'acide chlorhydrique, en ayant soin d'ajouter suffisamment d'eau pour que le chlorhydrate de dibenzylamine reste en solution. On extrait alors l'aldéhyde benzoïque avec de l'éther. Après distillation de ce dernier, l'aldéhyde benzoïque a été facilement identifiée par ses propriétés : Elle bout à 179°, sent les amandes amères et s'oxyde rapidement, soit à l'air, soit en présence de l'oxyde d'argent ammoniacal, en acide benzoïque. Le rendement en aldéhyde a été de 1-2 0/0.

*Dibenzylamine.* — La solution chlorhydrique, débarrassée de l'aldéhyde benzoïque, a été concentrée et par refroidissement, il s'est déposé de grosses aiguilles aplaties, fondant à 256°, difficilement solubles dans l'eau froide, facilement dans l'eau chaude, constituant le chlorhydrate de dibenzylamine, ce qui a été confirmé par l'analyse du chloroplatinate :

0<sup>gr</sup>1129 de substance ont donné : 0<sup>gr</sup>0274 Pt.

Trouvé :    Calculé p<sup>r</sup> [(C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>CH<sup>2</sup>)<sup>2</sup>NH.HCl]<sup>2</sup>PtCl<sup>4</sup> :

Pt = 24,26 0/0                      Pt = 24,23 0/0.

Le rendement en dibenzylamine a été de 60 0/0.

*Benzylamine.* — Lorsqu'après trois concentrations successives, il ne cristallise plus de chlorhydrate de dibenzylamine, on alcalinise les eaux-mères par de la soude caustique et on extrait la base mise en liberté avec de l'éther. La dissolution étherée, séchée avec du chlorure de calcium et distillée, laisse une huile dense qui donne la réaction des amines primaires de Hofmann ; c'est un mélange de dibenzylamine et de benzylamine. Pour séparer ces deux amines, nous avons eu recours à la préparation du carbonate de benzylamine et dans ce but, nous avons soumis le mélange à l'action d'une atmosphère d'acide carbonique. Au bout de quelques minutes, il s'est formé une masse solide de carbonate de benzylamine. Ce dernier, purifié par lavage avec de l'éther pour entraîner les dernières traces de dibenzylamine, qui, elle, ne forme pas de carbonate, est décomposé par l'acide chlorhydrique. La solution ainsi obtenue, après avoir été concentrée, laisse déposer de petites aiguilles fondant à 240°, très solubles dans l'eau et l'alcool et dont les propriétés correspondent à celles indiquées dans la littérature pour le chlorhydrate de benzylamine. La présence de ce dernier nous a encore été confirmée par l'analyse du chloroplatinate :

0<sup>g</sup>1264 de substance ont donné : 0<sup>g</sup>0398 Pt.

Trouvé :      Calculé p<sup>r</sup> (C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>CH<sup>2</sup>NH<sup>2</sup>.HCl)<sup>2</sup>PtCl<sup>4</sup> :  
Pt = 31,223 0/0                      Pt = 31,227 0/0.

Le rendement a été de 30 0/0.

*Action du magnésium-cuivre.* — Si l'on remplace, dans la réduction du benzonitrile, l'alliage de Devarda par le magnésium-cuivre, on ne constate pas de formation de diphényléthylèneimide, sans cela, tous les autres produits de réduction sont identiques à ceux qui ont été obtenus avec l'alliage de Devarda et ils ont été étudiés et séparés de la même manière que précédemment.

Voici les résultats analytiques des produits obtenus avec le magnésium-cuivre :

*Benzylamine.*

0<sup>g</sup>1264 de substance ont donné : 0<sup>g</sup>0396 Pt.

Trouvé :            Calculé p<sup>r</sup> (C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>CH<sup>2</sup>NH<sup>2</sup>HCl)<sup>2</sup>.PtCl<sup>4</sup> :  
Pt = 31,32 0/0                      Pt = 31,227 0/0.

*Dibenzylamine.*

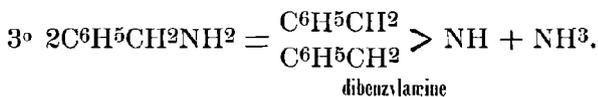
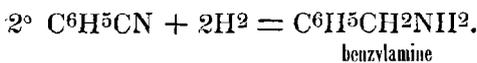
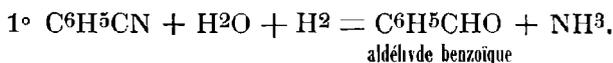
0<sup>g</sup>1450 de substance ont donné 0<sup>g</sup>0351 Pt.

Trouvé :            Calculé p<sup>r</sup> [(C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>CH<sup>2</sup>)<sup>2</sup>NH.HCl]<sup>2</sup>PtCl<sup>4</sup> :  
Pt = 24,20 0/0                      Pt = 24,23 0/0.

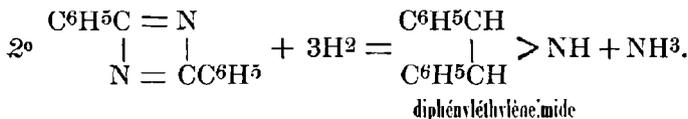
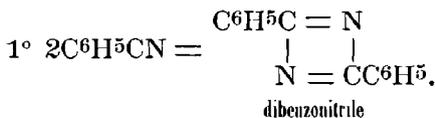
L'action du magnésium-cuivre diffère encore de celle de l'alliage de Devarda, car les rendements en dérivés aminés sont plus faibles, comme les chiffres suivants le prouvent :

*Rendements.* — Benzylamine 20-21 0/0,  
dibenzylamine 55 0/0,  
aldéhyde benzoïque 2-3 0/0,  
Ammoniaque 7 0/0.

On peut établir les équations suivantes pour expliquer la formation des différentes combinaisons :



Quant à la formation de la diphenyléthylèneimide, on peut admettre qu'il y a polymérisation du nitrile et que le dinitrile, formé en petite quantité, se réduit immédiatement en donnant naissance au produit indiqué. Nous aurions donc :

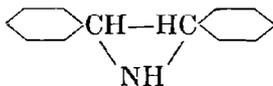


Il faut cependant remarquer que la formule de constitution que nous avons admise pour le dibenzonitrile n'est pas absolument rigoureuse, car, d'après M. E. von

*Meyer*<sup>1</sup>, les nitriles aliphatiques dimoléculaires ont une formule de constitution différente. C'est ainsi que par exemple le cyanoéthyle dimoléculaire C<sup>6</sup>H<sup>10</sup>N<sup>2</sup> a été reconnu comme étant un  $\alpha$ -imidopropionylcyanéthyle C<sup>2</sup>H<sup>5</sup>C. (NH). CH (CH<sup>3</sup>). CN, parce qu'il donne avec les acides, l' $\alpha$ . propionylcyanéthyle C<sup>2</sup>H<sup>5</sup>CO CH (CH<sup>3</sup>) CN. Cette constitution n'a été admise jusqu'à maintenant que pour les nitriles aliphatiques, car le benzonitrile dimoléculaire, par exemple, n'a pas été étudié.

On sait que les nitriles dimoléculaires se forment par action du sodium sur les nitriles en solution dans l'éther absolu, l'alliage de Devarda aurait donc une action polymérisante analogue sur quelques nitriles comme le prouverait la formation de la diphényléthylèneimide.

*Diphényléthylèneimide.*



Ce produit déjà mentionné à la page 39 s'obtient par réduction du benzonitrile au moyen de l'alliage de Devarda. Il nous a semblé préférable d'en faire un chapitre spécial, car ce produit n'a pas encore été obtenu.

La diphényléthylèneimide est insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'alcool froid, facilement soluble dans l'alcool bouillant, l'éther et le benzène ; elle cris-

<sup>1</sup> Journ. für prakt, Ch. [2] 37, 441 ; 38, 336 ; 39, 188.



rure d'acétyle. Pour cela on introduit dans un ballon, muni d'un réfrigérant ascendant :

0<sup>gr</sup>5 de diphenyléthylèneimide,  
3<sup>gr</sup> de chlorure d'acétyle ;

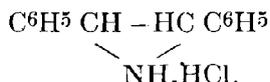
On chauffe au bain-marie jusqu'à complète dissolution de la base, puis on verse le produit de la réaction dans un peu d'eau. Après décomposition du chlorure d'acétyle en excès, on obtient un produit blanc que l'on recueille par filtration et qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool absolu ; on obtient ainsi de petites aiguilles fondant à 205°, solubles dans l'alcool, insolubles dans l'eau. Soumises à l'analyse elles ont donné les résultats suivants :

0<sup>gr</sup>0650 de substance ont donné  $\text{CO}_2 = 0^{\text{gr}}1908$ ,  
 $\text{H}_2\text{O} = 0^{\text{gr}}0425$ .

|               |              |   |
|---------------|--------------|---|
| Trouvé :      | Calculé pour | $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^5\text{CH} \\   \\ \text{C}^6\text{H}^5\text{CH} \end{array} > \text{NCOCH}^3 :$ |
| C = 80,05 0/0 |              | C = 80,33 0/0   |
| H = 7,14 0/0  |              | H = 7,11 0/0.   |

Ces chiffres correspondent bien aux résultats calculés pour l'acétyl diphenyléthylèneimide.

*Chlorhydrate de diphényléthylèneimide.*

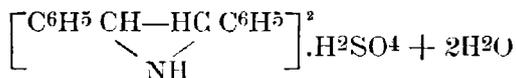


Ce sel s'obtient facilement, soit en précipitant la solution alcoolique de la base par de l'acide chlorhydrique concentré, soit une solution aqueuse du sulfate par du chlorure de sodium, C'est une poudre blanche cristalline fondant à 233°, très peu soluble dans l'eau et l'alcool, soluble seulement à chaud dans l'alcool amylique. Soumise à l'analyse, elle a donné le résultat suivant :

0<sup>gr</sup>1458 de substance ont donné 0<sup>gr</sup>0901 AgCl =  
= 0<sup>gr</sup>0223 Cl.

|                |                 |   |
|----------------|-----------------|---|
| Trouvé :       | Calculé pour    | $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^5\text{CH} \\   \\ \text{C}^6\text{H}^5\text{CH} \end{array} > \text{NH} \cdot \text{HCl} :$ |
| Cl = 15,29 0/0 | Cl = 15,33 0/0. |   |

*Sulfate de diphényléthylèneimide.*



La diphényléthylèneimide se dissout facilement dans l'acide sulfurique dilué, avec lequel elle forme un sulfate qui cristallise d'une solution aqueuse concentrée,

en petits prismes brillants, contenant deux molécules d'eau de cristallisation, solubles dans l'eau et l'alcool et efflorescents.

0<sup>gr</sup>500 de substance ont donné H<sup>2</sup>O = 0<sup>gr</sup>3321;

0<sup>gr</sup>2580 de substance ont donné BaSO<sup>4</sup> = 0<sup>gr</sup>1226.

Trouvé: Calculé p<sup>r</sup>  $\left[ \begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^5\text{CH} \\ | \\ \text{C}^6\text{H}^5\text{CH} \end{array} \right] \text{NH}^2 \cdot \text{H}^2\text{SO}^4 + 2\text{H}^2\text{O} :$

H<sup>2</sup>O = 6,64 0/0

H<sup>2</sup>O = 6,87 0/0;

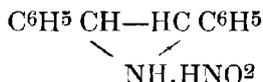
Calculé p<sup>r</sup>  $\left[ \begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^5\text{CH} \\ | \\ \text{C}^6\text{H}^5\text{CH} \end{array} \right] \text{NH}^2 \cdot \text{H}^2\text{SO}^4 :$

(Séché à 100°.)

H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> = 19,96 0/0

H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> = 20,08 0/0

*Nitrite de diphenyléthylèneimide.*



La diphenyléthylèneimide forme avec l'acide azoteux un nitrite insoluble que l'on prépare, en ajoutant à la solution aqueuse du sulfate, une solution de nitrite de potassium. C'est un précipité très léger que l'on recueille, qu'on lave et qu'on sèche et qu'on purifie par cristallisations dans le benzène. Il cristallise en fines aiguilles jaunâtres fondant à 237°, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, solubles dans le benzène, le xylène, le toluène, très solubles dans le chloroforme.







nitrate alcalin. On opère comme suit : A la solution du nitrite alcalin, aussi peu diluée que possible et refroidi, on ajoute un petit excès de sulfate de diphényléthylèneimide en solution. Il se forme immédiatement un précipité blanc abondant, qu'on filtre, qu'on lave avec la quantité d'eau juste nécessaire et qu'on sèche à 110°.

0<sup>gr</sup>2141 KNO<sup>3</sup> ont donné 0<sup>gr</sup>5453 de nitrate insoluble.

|                              |                                 |
|------------------------------|---------------------------------|
| Trouvé :                     | Calculé pour KNO <sup>3</sup> : |
| HNO <sup>3</sup> = 62,16 0/0 | HNO <sup>3</sup> = 62,37 0/0    |

Comme le nitrate de diphényléthylèneimide est insoluble dans le benzène, alors que le nitrite y est soluble, nous avons supposé que l'on pourrait peut-être déterminer l'acide azotique et l'acide azoteux dans un mélange de nitrate et de nitrite de potassium, par différence, en pesant d'abord le précipité total, puis en éliminant le nitrite de diphényléthylèneimide par le benzène. Les essais que nous avons faits n'ont pas réussi, parce que la solubilisation du nitrate de diphényléthylèneimide par le benzène est sensiblement augmentée par la présence du nitrite. On peut donc conclure que la diphényléthylèneimide n'a pas d'avantage sur le Nitron et que son emploi dans la détermination gravimétrique de l'acide azotique n'a, pour le moment, qu'un intérêt théorique à cause de son prix de revient encore trop élevé.

**Etude comparative de la diphényléthylèneimide  
avec l'ortho-benzyl-benzylamine.**

La première analyse élémentaire de la diphényléthylèneimide nous avait amené à supposer que nous étions en présence de l'o. benzyl-benzylamine, car les propriétés du chlorhydrate de cette dernière, préparé par M. *Hugo Cassierer*<sup>1</sup> paraissaient à première vue identiques à celles du chlorhydrate de notre produit. Il était donc nécessaire, pour pouvoir comparer ces deux sels, de préparer le chlorhydrate d'ortho-benzyl-benzylamine. Dans ce but, nous avons préparé en premier lieu l'ortho-cyanochlorure de benzyle, d'après la méthode de



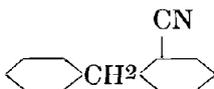
MM. *Gabriel et Otto*<sup>2</sup> ; on opère comme suit : On introduit dans de l'o. tolunitrile bouillant, du chlore sec, jusqu'à ce que l'on ait atteint une augmentation de poids de 30%. Dès que cette dernière est atteinte, on verse le produit chaud, encore liquide, dans une capsule en porcelaine, on le laisse reposer quelque temps ; il se prend alors en une masse solide, formée de gros cristaux

<sup>1</sup> Berl. Ber. 25, p. 3024.

<sup>2</sup> Berl. Ber. 20, p. 2222.

enchevêtrés que l'on débarrasse des impuretés liquides, par compression entre des feuilles de papier à filtrer, puis par cristallisations dans l'alcool. L'*ortho-cyanochlorure de benzyle pur*, cristallise en longues aiguilles blanches et soyeuses fondant à 60°-61°,5 et ses vapeurs irritent fortement les muqueuses du nez et des yeux.

*Ortho-cyanodiphénylméthane.*



Après avoir préparé l'ortho-cyanochlorure de benzyle, on le copule avec du benzène, d'après la méthode de M. *Hugo Cassierer*<sup>1</sup> de la manière suivante :

Dans un ballon, muni d'un réfrigérant ascendant, on introduit d'abord :

- 10 gr. d'ortho-cyanochlorure de benzyle,
- 50 cm<sup>3</sup> de benzène,

puis en une seule fois :

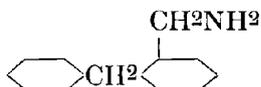
- 10 gr. de chlorure d'aluminium.

On chauffe le mélange avec précaution au bain-marie jusqu'à ce que la réaction commence et dès que cette der-

<sup>1</sup> Berl. Ber. 25, p. 3024

nière s'est un peu ralentie, on continue à maintenir à l'ébullition pendant 12 heures consécutives. Dès que le dégagement d'acide chlorhydrique a cessé, on distille l'excès de benzène avec de la vapeur d'eau et on extrait le résidu de la distillation avec de l'éther. Après avoir chassé l'éther, on fractionne la masse liquide et l'on recueille la portion qui passe entre 313° et 314°. C'est l'*ortho-cyanodiphénylméthane*, qui, par refroidissement, cristallise en petites aiguilles fondant à 19°.

*Ortho-benzyl-benzylamine.*



D'après la méthode de M. Cassierer<sup>1</sup>, on prépare l'*ortho-benzyl benzylamine* de la manière suivante : Dans un ballon, muni d'un réfrigérant ascendant, on introduit :

- 10 gr. d'*ortho-cyanodiphénylméthane*,
  - 200 cm<sup>3</sup> d'alcool absolu,
- puis peu à peu et par petites portions :
- 20 gr. de sodium.

<sup>1</sup> Berl. Ber. 25, p. 3024.

Lorsque la réaction est terminée, on dilue la masse avec de l'eau, on chasse l'alcool par distillation et on extrait le résidu avec de l'éther. Après évaporation de ce dernier, on reprend le résidu avec de l'acide chlorhydrique dilué, on débarrasse cette solution des impuretés insolubles avec de l'éther et on évapore au bain-marie. Par refroidissement de cette solution concentrée, il se dépose, en très faible quantité, un sel incolore, peu soluble dans l'eau froide, qui est le chlorhydrate d'*ortho-benzyl-benzylamine*, soluble à chaud dans l'alcool amylique duquel il cristallise en fines aiguilles soyeuses, fondant nettement à 236° et ne se décomposant pas vers 220° comme l'indique M. Cassierer<sup>1</sup>.

Le *chloroplatinate d'ortho-benzyl-benzylamine* cristallise en fines aiguilles jaune-doré, assez facilement solubles dans l'eau et fondant à 197° en se décomposant. Soumis à l'analyse, il a donné :

0<sup>gr</sup>2176 de substance ont donné 0<sup>gr</sup>0531 Pt.

|                |   |
|----------------|---|
|                | Calculé pour                              |
| Trouvé :       | $[C^6H^5CH^2C^6H^4CH^2NH^2HCl]^2PtCl^4 :$ |
| Pt = 24,40 0/0 | Pt = 24,29 0/0.                           |

L'*ortho-benzyl-benzylamine* libre n'a pas été étudiée par M. Cassierer ; on l'obtient facilement, en décompo-

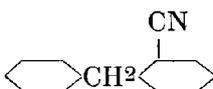
<sup>1</sup> Berl. Ber. 25. p. 3024.

sant la solution aqueuse chaude du chlorhydrate, par de la soude caustique. Elle forme de petites aiguilles, fondant à 93°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther et le benzène. Nous l'avons obtenue en très faible quantité.

*Conclusion.* — La comparaison de la diphenyléthylèneimide avec l'ortho-benzyl-benzylamine nous a permis de conclure que nous étions en présence de deux produits différents ; mais, comme il était intéressant de faire agir l'alliage de Devarda sur des nitriles à poids moléculaire élevé, tels que l'ortho-, le meta- et le paracyanodiphénylméthane, nous avons poursuivi l'étude de ces nitriles.

---

## VI. Ortho-cyanodiphénylméthane.



La réduction de l'ortho-cyanodiphénylméthane au moyen de l'alliage de Devarda, s'opère de la manière suivante : Dans un ballon, muni d'un réfrigérant ascendant, on introduit :

5 gr. d'ortho-cyanodiphénylméthane,  
30-40 cm<sup>3</sup> d'eau,  
30 gr. d'alliage de Devarda.

On chauffe, comme précédemment, pour amorcer la réaction, mais, malgré le vif dégagement d'hydrogène, ce nitrile est réduit très lentement et l'on est obligé, pour l'hydrogéner complètement, de répéter l'opération à plusieurs reprises. Lorsque la réduction est terminée, on extrait la masse avec de l'éther, on distille ce dernier et l'on reprend le résidu avec de l'acide chlorhydrique dilué chaud ; les dernières traces du nitrile non réduit sont éliminées par extraction avec de l'éther. Après concentration de la solution chlorhydrique, il se dépose de fines aiguilles brillantes qui constituent le *chlorhydrate d'ortho-benzyl-benzylamine* et qui fondent à

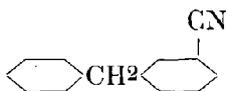
236° ; elles sont peu solubles dans l'eau froide, solubles à chaud dans l'alcool amylique et elles sont identiques à celles que l'on obtient par la méthode de M. Cassierer. Le rendement en o. benzyl-benzylamine a été de 60 %.

*Le chloroplatinate d'o. benzyl-benzylamine* cristallise en fines aiguilles qui fondent à 197° en se décomposant. Soumis à l'analyse il a donné :

0<sup>gr</sup>2090 de substance ont donné 0<sup>gr</sup>0509 Pt.

|              |  |
|--------------|--|
|              | Calculé pour   |
| Trouvé :     | $[\text{C}^6\text{H}^5\text{CH}_2\text{C}^6\text{H}^4\text{CH}_2\text{NH}_2\text{HCl}]_2\text{PtCl}_4 :$ |
| Pt = 24,35 % | Pt = 24,29 %   |

### VII. Méta-cyanodiphénylméthane.



Nous avons préparé tout d'abord le *méta-cyanochlorure de benzyle* d'après la méthode de M. *Reinglass*<sup>1</sup> de la manière suivante : dans du *méta-tolunitrile*, chauffé près de son point d'ébullition, on introduit du chlore sec, jusqu'à ce que le poids total ait augmenté de 30 %, puis on verse la masse liquide, encore chaude, dans une capsule en porcelaine et on la laisse reposer quelque temps ; on obtient ainsi une masse cristalline que l'on débarrasse des impuretés liquides par compression entre des feuilles de papier à filtrer, et qu'on purifie ensuite par cristallisation dans l'alcool.

*Le méta-cyanochlorure de benzyle* forme des aiguilles



blanches, sentant les amandes amères, facilement solubles dans l'alcool et l'éther, fondant à 39°.

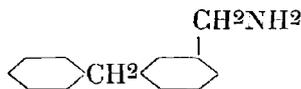
<sup>1</sup> Berl. Ber. 24, p. 2416.

Le *méta-cyanodiphénylméthane* s'obtient très facilement en copulant le *méta-cyanochlorure de benzyle* avec du benzène en présence de chlorure d'aluminium, en opérant comme suit : Dans un ballon, muni d'un réfrigérant ascendant, on introduit :

10 gr. de *méta-cyanochlorure de benzyle*,  
 50 cm<sup>3</sup> de benzène,  
 10 gr. de chlorure d'aluminium.

On chauffe ce mélange pendant 24 heures au bain-marie, on verse la masse dans de l'eau glacée et l'on extrait l'huile surnageante avec de l'éther. Après distillation de ce dernier et du benzène au bain-marie, on obtient une huile jaunâtre, à fluorescence violette, qu'on soumet à une distillation fractionnée; on recueille la portion qui passe entre 312°-315°, c'est le *méta-cyanodiphénylméthane*. Il forme un liquide épais que nous n'avons pas réussi à faire cristalliser, même par le refroidissement; il distille sans décomposition entre 312°-313°, il est très soluble dans l'alcool, l'éther et le benzène et volatil avec la vapeur d'eau.

*Méta-benzyl-benzylamine.*



L'hydrogénation du *métacyanodiphénylméthane* se fait exactement de la même manière que pour l'*ortho-* et les quantités employées ont été de :

5 gr. de méta-cyanodiphénylméthane,  
30 gr. d'alliage de Devarda,  
30-40 cm<sup>3</sup> d'eau.

Après avoir extrait le produit de la réaction et l'avoir traité avec de l'acide chlorhydrique dilué chaud, on obtient, par concentration de la solution, de fines lamelles brillantes, solubles dans l'eau et l'alcool, fondant à 212° qui constituent le chlorhydrate de *méta-benzyl-benzylamine* et qui, soumises à l'analyse, ont donné :

0<sup>gr</sup>1123 de substance ont donné CO<sub>2</sub> = 0<sup>gr</sup>2977,  
H<sub>2</sub>O = 0<sup>gr</sup>0710.

Trouvé :      Calculé p<sup>r</sup> C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>CH<sub>2</sub>C<sup>6</sup>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>.HCl :

|               |   |               |
|---------------|---|---------------|
| C = 72,29 0/0 | - | C = 71,97 0/0 |
| H = 7,02 0/0  |   | H = 6,85 0/0. |

Le rendement a été de 55 0/0.

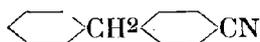
*Le chloroplatinate de méta-benzyl-benzylamine* forme de petites aiguilles ou des lamelles jaune-doré, solubles dans l'eau et l'alcool qui se décomposent vers 225°; soumises à l'analyse, elles ont donné le résultat suivant :

0<sup>gr</sup>0508 de substance ont donné 0<sup>gr</sup>0123 Pt.

Calculé pour  
Trouvé :      [C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>CH<sub>2</sub>C<sup>6</sup>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>.HCl]<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> :

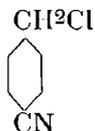
|                |  |                 |
|----------------|--|-----------------|
| Pt = 24,21 0/0 |  | Pt = 24,29 0/0. |
|----------------|--|-----------------|

### VIII. Para-cyanodiphénylméthane.



Pour préparer le para-cyanodiphénylméthane, on copule le para-cyanochlorure de benzyle avec du benzène, en présence de chlorure d'aluminium. Nous avons donc préparé en premier lieu le *para-cyanochlorure de benzyle*, d'après la méthode de MM. *Gabriel et Otto*<sup>1</sup>,

*Para-cyanochlorure de benzyle.* On opère comme



suit : On introduit dans 10 gr. de para-tolunitrile, chauffé et maintenu près de son point d'ébullition, un courant de chlore sec, jusqu'à ce que l'on ait atteint une augmentation de 3 gr., on verse ensuite le produit de la réaction encore liquide dans une capsule en porcelaine et on le laisse reposer. Le produit se prend en une masse solide que l'on débarrasse des impuretés liquides par

<sup>1</sup> Berl. Ber. 20, p. 2222.

compression entre des feuilles de papier à filtrer, puis par cristallisation dans l'alcool. On obtient ainsi de longues aiguilles blanches, d'un éclat soyeux, fondant à 79°5, facilement solubles dans l'alcool et l'éther, qui constituent le *para-cyanochlorure de benzyle*.

Pour préparer le *para-cyanodiphénylméthane*, nous avons opéré d'après la méthode de M. N. Moses<sup>1</sup>, de la manière suivante: On introduit dans un ballon, muni d'un réfrigérant ascendant, 10 gr. de chlorure d'aluminium pulvérisé, puis on laisse couler peu à peu, pendant l'espace d'une heure, une solution de 7 gr. de *para-cyanochlorure de benzyle* dans 50 cm<sup>3</sup> de benzène. Après avoir laissé reposer quelques jours le mélange, on le chauffe pendant 4 heures au bain-marie à la température de 60°, on ajoute ensuite quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré et on verse la masse dans de l'eau glacée. Après avoir extrait l'huile surnageante avec de l'éther et distillé jusqu'à ce qu'il ne reste au fond du ballon qu'une masse huileuse rougeâtre, on laisse refroidir et cette dernière se prend en gros cristaux qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool. On obtient ainsi des aiguilles fondant à 50°-51°, très solubles dans l'alcool et l'éther et qui constituent le *para-cyanodiphénylméthane*.

*Para-benzyl-benzylamine*. L'hydrogénation du *para-cyanodiphénylméthane* s'opère exactement de la même

<sup>1</sup> Berl. Ber. 33, p. 2627.

manière que celle des isomères, les quantités employées ont été de :

5 gr. de para-cyanodiphénylméthane,  
30-40 cm<sup>3</sup> d'eau,  
30 gr. d'alliage de Devarda.

Après avoir extrait le produit de la réaction et l'avoir traité avec de l'acide chlorhydrique dilué chaud, on obtient de petites aiguilles blanches solubles dans l'eau et l'alcool; c'est le chlorhydrate de para-benzyl-benzylamine. Soumis à l'analyse il a donné les résultats suivants :

0<sup>gr</sup>0893 de substance ont donné CO<sub>2</sub> = 0<sup>gr</sup>2358,  
H<sub>2</sub>O = 0<sup>gr</sup>0520.

Trouvé :      Calculé p<sup>r</sup> C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>CH<sub>2</sub>C<sup>6</sup>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>.HCl :

|             |             |
|-------------|-------------|
| C = 72,01 % | C = 71,97 % |
| H = 6,86 %  | H = 6,85 %  |

Le rendement a été de 62 %.

*Le chloroplatinate de para-benzyl-benzylamine* cristallise en lamelles brillantes, jaunes, bronzées, peu solubles dans l'eau et l'alcool, très solubles dans l'eau bouillante. L'analyse a donné le résultat suivant :

0<sup>gr</sup>649 de substance ont donné 0<sup>gr</sup>0158 Pt.

Calculé pour  
Trouvé :      [C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>CH<sub>2</sub>C<sup>6</sup>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>.HCl]<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> :

|              |              |
|--------------|--------------|
| Pt = 24,34 % | Pt = 24,29 % |
|--------------|--------------|

### IX. Ortho-tolunitrile.



La réduction de l'ortho-tolunitrile s'effectue plus lentement que celle du benzonitrile et l'on est obligé pour qu'elle soit complète, de répéter trois fois l'opération avec l'alliage de Devarda. A part cela, on opère exactement de la même manière que précédemment et les quantités employées ont été de :

10 gr. d'ortho-tolunitrile,  
30-40 cm<sup>3</sup> d'eau,  
30 gr. d'alliage de Devarda.

*Ortho-xylamine.* Après avoir extrait et repris la masse par de l'acide chlorhydrique dilué, on obtient par concentration de la solution, le chlorhydrate d'ortho-xylamine, facilement soluble dans l'eau et l'alcool. La base, mise en liberté par la soude caustique et purifiée, distille à 201°, attire facilement l'humidité et l'acide carbonique et correspond, sous ce rapport, à l'o.

xylylamine étudiée par M. Krøber<sup>1</sup>. Le rendement a été de 90 %.

*Le chloroplatinate d'ortho-xylylamine* forme des aiguilles jaunes, solubles dans l'eau et l'alcool et qui, soumises à l'analyse, ont donné le résultat suivant :

0<sup>gr</sup>0619 de substance ont donné 0<sup>gr</sup>01845 Pt.

|              |   |
|--------------|---|
|              | Calculé pour  |
| Trouvé :     | $[\text{CH}^3\text{C}^6\text{H}^4\text{CH}^2\text{NH}^2.\text{HCl}]_2\text{PtCl}_4$ : |
| Pt = 29,80 % | Pt = 29,88 %.   |

Pendant la réduction de l'o. tolunitrile, nous n'avons constaté aucune formation d'ammoniaque, ce qui explique l'absence d'aldéhyde ortho-toluique et de dixylylamine. Ce nitrile se comporte exactement de la même manière que l'ortho-, le méta- ou le para-cyanodiphénylméthane.

---

<sup>1</sup> Berl. Ber. 23, p. 1026.

### X. Méta-tolunitrile.



La réduction du méta-tolunitrile, s'opère de la même manière que celle de l'ortho-tolunitrile; il faut cependant remarquer qu'elle se fait plus rapidement avec le méta-tolunitrile, ce qui dispense de répéter l'opération avec l'alliage de Devarda et l'on constate en outre la formation d'ammoniaque.

Dès que la réduction est terminée, on extrait la masse avec de l'éther, on distille ce dernier et le résidu liquide est repris par l'acide chlorhydrique dilué chaud. On extrait alors l'aldéhyde méta-toluique de la solution chlorhydrique avec de l'éther. Elle bout à 199°, sent l'essence d'amandes amères et s'oxyde facilement à l'air et en présence de l'oxyde d'argent ammoniacal, en acide méta-toluique qui cristallise en fines aiguilles, facilement solubles dans l'eau, fondant à 110°, correspondant sous ce rapport à l'acide méta-toluique étudié par M. *Jacobsen*<sup>1</sup>. De même les propriétés de l'aldé-

<sup>1</sup> Berl. Ber. 11, p. 2349.

hyde méta-toluique, ci-dessus mentionnées, correspondent à celles indiquées par M. *Gundelach* <sup>1</sup>.

*Dixylylamine.* Après concentration de la solution chlorhydrique, il se dépose de fines aiguilles blanches, fondant à 198°, difficilement solubles dans l'eau froide, qui correspondent au chlorhydrate de dixylylamine étudié par M. *Pieper* <sup>2</sup>. L'analyse du chloroplatinate de cette base a encore confirmé la présence de la dixylylamine :

0<sup>gr</sup>0743 de substance ont donné 0<sup>gr</sup>0169 Pt.

|                |   |
|----------------|---|
|                | Calculé pour  |
| Trouvé :       | $[(\text{CH}^3\text{C}^6\text{H}^4\text{CH}_2)_2\text{NH}.\text{HCl}]_2\text{PtCl}_4 :$ |
| Pt = 22,74 0/0 | Pt = 22,65 0/0.   |

*Méta-xilylylamine.* Après séparation, par cristallisation fractionnée, du chlorhydrate de dixylylamine, on alcalinise les eaux-mères avec de la soude caustique, on extrait la base, mise en liberté avec de l'éther, et, après distillation de ce dernier, il reste une huile très légèrement jaunâtre, sentant le poisson qui attire l'acide carbonique avec avidité. En l'exposant à l'action d'une atmosphère d'acide carbonique, il se forme un

<sup>1</sup> Bull. Soc. ch. de Fr. 1867, XXVI, p. 44.

<sup>2</sup> Liebig's Ann. 151, 129.

carbonate bien cristallisé, qu'on débarrasse des dernières traces de dixylylamine par lavage avec de l'éther. En décomposant ce carbonate par de l'acide chlorhydrique, on obtient un chlorhydrate qui cristallise en lamelles, facilement solubles dans l'eau et l'alcool, fondant à 185° correspondant au chlorhydrate de m. xylylamine étudié par M. Pieper<sup>1</sup>.

*Le chloroplatinate* de cette base cristallise en lamelles brillantes, jaune-d'or, dont l'analyse a donné :

0<sup>gr</sup>0871 de substance ont donné 0<sup>gr</sup>0261 Pt.

|                |   |
|----------------|---|
|                | Calculé pour  |
| Trouvé :       | $[\text{CH}^3\text{C}^6\text{H}^4\text{CH}^2\text{NH}^2.\text{HCl}]^2\text{PtCl}_4 \cdot$ |
| Pt = 29,96 0/0 | Pt = 29,88 0/0.   |

---

<sup>1</sup> Liebig's Ann. 151, 429.

### XI. Para-tolunitrile.



MM. *Bamberger et Lodter*<sup>1</sup>, en réduisant le para-tolunitrile, en solution alcoolique chaude, obtenaient du toluol, de l'acide cyanhydrique, de la tolubenzylamine et beaucoup d'acide toluïque ; par contre, lorsqu'on réduit ce nitrile au moyen de l'alliage de Devarda, on obtient de l'ammoniaque, de l'aldéhyde para-toluïque, un peu de para-xylylamine, beaucoup de dixylylamine et de la ditolyléthylèneimide, provenant probablement de la réduction d'un peu de ditolunitrile qui se forme pendant la réaction.

Le para-tolunitrile est encore plus facilement réductible que le méta-tolunitrile et l'on opère l'hydrogénation exactement de la même manière que précédemment ; on extrait les produits de la réaction avec de l'éther et l'on obtient une huile jaune-brunâtre qui, additionnée de son volume d'alcool absolu, laisse dé-

<sup>1</sup> Berl. Ber. 20, p. 1710.

poser, au bout de quelque temps, de petites aiguilles blanches qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool et qui constituent la *ditolyléthylèneimide* que nous étudions à la page 73.

Après séparation de ce produit, on traite les eaux-mères par de l'acide chlorhydrique dilué chaud et l'on extrait ensuite l'aldéhyde para-toluique avec de l'éther. Cette dernière a une odeur agréable, très légèrement poivrée, elle bout à 204° ; par oxydation lente à l'air, en présence de la lumière, ou avec l'oxyde d'argent ammoniacal, elle s'oxyde en acide para-toluique, facilement soluble dans l'eau, fondant à 178°, dont les propriétés sont identiques à celles indiquées pour ce produit par M. *Beilstein*<sup>1</sup>. Les propriétés de l'aldéhyde para-toluique indiquées ci-dessus sont les mêmes que celles mentionnées par MM. *Bornemann*<sup>2</sup> et *Cannizzaro*<sup>3</sup>.

*Dixylylamine*. — Après concentration de la solution chlorhydrique, il se dépose, par refroidissement, le chlorhydrate de dixylylamine, assez difficilement soluble dans l'eau froide, un peu plus facilement dans l'eau chaude, cristallisant en petites lamelles qui fondent à 272°, propriétés qui sont identiques à celles de l'acide obtenu par MM. *Curtius* et *Propfe*<sup>4</sup>.

<sup>1</sup> Beilstein II, p. 1340.

<sup>2</sup> Berl. Ber. 17, p. 1467.

<sup>3</sup> Ann. chim. et pharm. (1882), 124, p. 245.

<sup>4</sup> Journ. für prakt. Ch. 62, p. 10.

Le *chloroplatinate de dixylylamine* cristallise en lamelles fondant à 188°, difficilement solubles dans l'eau froide, dont l'analyse a donné :

0<sup>gr</sup>2225 de substance ont donné 0<sup>gr</sup>0140 Pt.

|                |   |
|----------------|---|
|                | Calculé pour  |
| Trouvé :       | $[(\text{CH}^3\text{C}^6\text{H}^4\text{CH}^2)^2\text{NH}.\text{HCl}]^2\text{PtCl}_4$ : |
| Pt = 22,57 0/0 | Pt = 22,65 0/0.   |

*Para-xylylamine*. — Après séparation du chlorhydrate de dixylylamine par cristallisation fractionnée, on alcalinise les eaux-mères avec de la soude caustique et l'on extrait la base, mise en liberté, avec de l'éther; on obtient, après évaporation de ce dernier, un liquide huileux jaunâtre, difficilement soluble dans l'eau, qui attire l'anhydride carbonique avec lequel il forme un carbonate bien cristallisé. Ce carbonate, décomposé par de l'acide chlorhydrique, donne un chlorhydrate facilement soluble dans l'eau et l'alcool; il cristallise en aiguilles aplaties et brillantes qui fondent à 235° et qui sont identiques au chlorhydrate de *para-xylylamine*, préparé par MM. *Bamberger* et *Lodter*<sup>1</sup>.

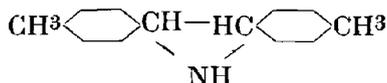
Le *chloroplatinate de para-xylylamine*, cristallise en lamelles jaune-orange, facilement solubles dans l'eau chaude et qui, soumises à l'analyse, ont donné le résultat suivant :

<sup>1</sup> Berl. Ber. 20, p. 1710.

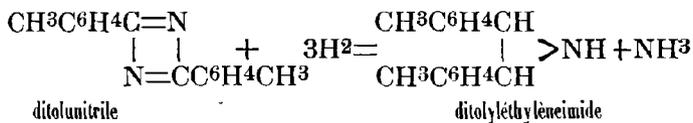
0<sup>gr</sup>0550 de substance ont donné 0<sup>gr</sup>0164 Pt.

|                |   |
|----------------|---|
|                | Calculé pour  |
| Trouvé :       | (CH <sup>3</sup> C <sup>6</sup> H <sup>4</sup> CH <sup>2</sup> NH <sup>2</sup> .HCl) <sup>2</sup> PtCl <sup>4</sup> : |
| Pt = 29,81 0/0 | Pt = 29,88 0/0.   |

*Ditolyléthylèneimide.*



La ditolyléthylèneimide n'est pas connue, elle se forme évidemment par réduction d'un peu de ditolunitrile d'après la réaction :



Ses propriétés sont les suivantes : Elle est peu soluble dans l'alcool froid, très soluble dans l'alcool chaud, l'éther et le benzène et fond à 164°. De même que son homologue inférieur, la diphenyléthylèneimide, elle n'est pas attaquée par le permanganate de potassium, très peu par l'acide chromique et le persulfate de potassium l'oxyde en aldéhyde, puis en acide paratoluïque.

La ditolyléthylèneimide forme avec les acides miné-

raux des sels qui sont un peu plus solubles que les sels correspondants de la diphenyléthylèneimide, à l'exception du sulfate qui est beaucoup moins soluble. L'analyse de la base a donné les résultats suivants :

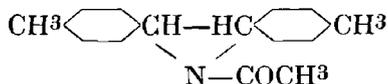
0<sup>gr</sup>1051 de substance ont donné  $\text{CO}_2 = 0^{\text{gr}}3312$ ,  
 $\text{H}_2\text{O} = 0^{\text{gr}}0710$ .

0<sup>gr</sup>1135 de substance ont donné  $\text{N} = 7,1 \text{ cm}^3$ ,  
 $\text{T} = 21^\circ$ ,  
 $\text{B} = 715 \text{ mm}$ .

Calculé p<sup>r</sup>  $\text{CH}^3\text{C}^6\text{H}^4\text{CH}-\text{HCC}^6\text{H}^4\text{CH}^3$ :

| Trouvé :              |                       |
|-----------------------|-----------------------|
| $\text{C} = 85,93 \%$ | $\text{C} = 86,09 \%$ |
| $\text{H} = 7,50 \%$  | $\text{H} = 7,62 \%$  |
| $\text{N} = 6,63 \%$  | $\text{N} = 6,27 \%$  |

*Acétyl-ditolyléthylèneimide.*



On obtient ce produit en traitant la base par du chlorure d'acétyle, en opérant comme suit : Dans un ballon, muni d'un réfrigérant ascendant, on introduit :

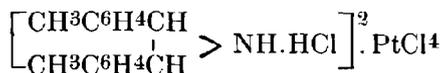
0<sup>gr</sup>5 de ditolyléthylèneimide,  
 3-4 gr. de chlorure d'acétyle.

On chauffe au bain-marie, jusqu'à ce que la base se soit complètement dissoute, on verse ensuite la masse dans un peu d'eau et dès que le chlorure d'acétyle en excès s'est décomposé, on recueille le produit soluble sur un filtre et on le purifie par cristallisation dans l'alcool. L'acétyl-ditolyléthylèneimide forme de petites aiguilles blanches, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et l'éther, fondant à 219° et qui, soumises à l'analyse, ont donné les résultats suivants :

0<sup>gr</sup>0514 de substance ont donné  $\text{CO}_2 = 0^{\text{gr}}1534$ ,  
 $\text{H}_2\text{O} = 0^{\text{gr}}0341$ .

|               |              |   |
|---------------|--------------|---|
|               | Calculé pour | $\begin{array}{c} \text{CH}^3\text{C}^6\text{H}^4\text{CH} \\   \\ \text{CH}^3\text{C}^6\text{H}^4\text{CH} \end{array} > \text{NCOCH}_3 :$ |
| Trouvé :      |              |   |
| C = 81,39 0/0 |              | C = 81,50 0/0   |
| H = 7,38 0/0  |              | H = 7,18 0/0.   |

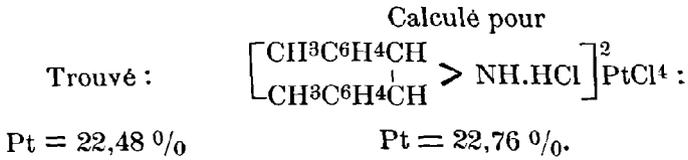
*Chloroplatinate de ditolyléthylèneimide.*



Le chloroplatinate de ditolyléthylèneimide se prépare en introduisant dans la solution alcoolique chaude de la base, une solution chlorhydrique de chlorure de platine. On ne peut pas ajouter l'acide chlorhydrique avant le chlorure de platine, parce qu'on précipiterait

une partie de la base à l'état de chlorhydrate. Le chloroplatinate est une poudre cristalline jaune-rougeâtre, très peu soluble dans l'alcool et dans l'eau et dont l'analyse a donné :

0<sup>gr</sup>0756 de substance ont donné 0<sup>gr</sup>0164 Pt.



### CONCLUSIONS

En résumant les résultats ci-dessus communiqués, on constate que tous ces nitriles fixent facilement de l'hydrogène et conduisent à des amines. Dans la plupart des cas, il se forme des amines secondaires et ces dernières se trouvent généralement en plus grande quantité que les amines primaires ; cela n'a rien d'étonnant puisque dans presque toutes les méthodes de préparation des amines, il se forme des amines primaires, secondaires et même tertiaires avec séparation d'ammoniaque.

Nous constatons en outre à côté des produits de réduction aminés, la présence d'aldéhydes, soit de produits d'oxydation ; leur formation est parfaitement explicable, puisqu'on sait que les nitriles sont facilement saponifiés en donnant naissance à des acides, avec dégagement d'ammoniaque ; mais, ce qui paraît curieux, c'est que les aldéhydes qui réagissent si facilement avec l'hydrogène pour donner naissance à des alcools, n'aient pas été réduites dans ce cas, puisque nous n'avons jamais constaté, même une faible quan-

tité d'alcool. Un fait analogue a été constaté par M. *Th. Kræber*<sup>1</sup> : En faisant agir de l'étain et de l'acide chlorhydrique sur de l'ortho-tolunitrile ou de l'amalgame de sodium sur une solution alcoolique du dit nitrile, il obtenait l'acide ortho-toluique, sans aucun produit de réduction. MM. *Bamberger* et *Lodler*<sup>2</sup> ont de même constaté qu'en faisant agir le sodium sur une solution alcoolique chaude de benzonitrile, il se formait, à côté de la benzylamine et du benzène, une très grande quantité d'acide benzoïque.

Au point de vue qualitatif, le magnésium-cuivre donne les mêmes résultats que l'alliage de Devarda, sauf dans la réduction du benzonitrile et du para-tolunitrile où l'alliage conduit en outre à deux produits : La diphenyléthylèneimide et la ditolyléthylèneimide. Au point de vue quantitatif, le rendement en dérivés aminés est meilleur avec l'alliage de Devarda ; avec le magnésium-cuivre, c'est au contraire la formation des aldéhydes et de l'ammoniaque qui est favorisée ; en outre ce métal activé présente l'inconvénient d'occuper un volume plus considérable que l'alliage de Devarda, ce qui rend le traitement ultérieur plus compliqué. L'alliage présente encore un autre avantage : La réduction des nitriles à poids moléculaire élevé est difficile au moyen des procédés usuels, tels que zinc et acide chlorhydrique, sodium et alcool, etc. ; avec l'alliage de Devarda l'hydrogénation se fait lentement, mais en le faisant agir à plusieurs reprises, on arrive à

<sup>1</sup> Berl. Ber. (1890), p. 1027.

<sup>2</sup> Berl. Ber. 20, p. 1709.

réduire complètement ces nitriles, comme cela a été par exemple le cas de l'ortho-, du meta- et du paracyanodiphénylméthane. Ces derniers, contrairement aux nitriles de poids moléculaire moins élevé, ne donnent que les amines primaires correspondantes et non en même temps des amines secondaires et des aldéhydes.

L'alliage de Devarda jouit donc de la propriété d'être un réducteur pratique toutes les fois que l'on veut opérer en solution neutre et, comme il décompose l'eau très facilement vers 80°, il peut être utilisé avec avantage, non seulement pour la réduction des nitriles, mais encore pour réduire d'autres combinaisons organiques ou inorganiques.

---



**SUR**  
**L'ÉTHYLAMINE, LA PROPYLAMINE**  
**ET LA BUYLAMINE**  
**COMME AGENTS CATALYSEURS**



## CHAPITRE II

### Sur l'éthylamine, la propylamine et la butylamine comme agents catalyseurs

---

La synthèse des hydrocarbures saturés en faisant agir, d'après *Wurtz*, le sodium sur les iodures des radicaux alcooliques, ne s'effectue généralement que sous pression, à une température élevée ; mais, si l'on ajoute, comme *M. Michaël*<sup>1</sup> l'a démontré, une ou deux gouttes d'acétonitrile, cette synthèse s'effectue à la température ordinaire. D'après cet auteur, l'acétonitrile exerce une action catalytique sur cette réaction. Le sodium ne réagit pas, par exemple, sur l'iodure de méthyle sec, à la température ordinaire, mais dès que l'on ajoute une ou deux gouttes d'acétonitrile, il se produit immédiate-

<sup>1</sup> Centr. Bl. 1901, 2, p 24.

ment un vif dégagement de gaz. Il en est de même lorsqu'on fait agir ce métal sur les iodures d'éthyle, de propyle, d'isopropyle, d'allyle, sur le bromure de triméthylène, le chlorure de benzyle. Le propionitrile et le butyronitrile exercent aussi, d'après M. *Michaël*, une action catalytique dans la synthèse des hydrocarbures au moyen du sodium, mais cette action est faible pour le butyronitrile. Les nitriles aromatiques, tels que le benzonitrile et le cyanure de benzyle, n'ont pas d'action catalytique.

Nous avons constaté dans le chapitre précédent que les nitriles sont facilement réduits en amines et nous avons pensé que dans la réaction de M. *Michaël*, l'acétonitrile devait être réduit en éthylamine sous l'influence du sodium. Dans ce cas, l'action catalytique ne serait pas due à l'acétonitrile, comme le suppose M. *Michaël*, mais à l'éthylamine, qui agirait comme agent catalyseur basique, d'une façon analogue à l'ammoniaque, la pyridine, etc.

M. le professeur D<sup>r</sup> Brunner m'a chargé de vérifier cette hypothèse. Dans ce but, nous avons entrepris la synthèse de quelques paraffines en faisant agir le sodium sur les combinaisons halogénées de radicaux alcooliques, telles que iodure et bromure d'éthyle, iodure de propyle et d'isopropyle, iodure d'allyle, en employant l'éthylamine comme agent catalyseur.

Nous avons constaté que ces combinaisons réagissent avec le sodium à la température ordinaire, lorsqu'on ajoute quelques gouttes d'éthylamine. Il se produit une vive réaction qui indique la formation des paraffines.

En remplaçant l'éthylamine par la propylamine, la réaction est moins énergique ; elle est presque nulle avec la butylamine. Les amines aromatiques telles que la benzylamine et la xylylamine n'ont pas d'action catalytique.

L'hypothèse émise par M. le professeur D<sup>r</sup> Brunner se trouve donc vérifiée et l'action catalytique des nitriles est due à leur transformation en amines sous l'influence du sodium.



# HYDROGÉNATION DE NITRILES EN SOLUTION NEUTRE

## AU MOYEN DU MAGNÉSIUM-CUIVRE ET DE L'ALLIAGE DE DEVARDA

### TABLEAU SYNOPTIQUE DES PRODUITS OBTENUS ET ÉTUDIÉS

| PRODUITS                                    | FORMULES   | PROPRIÉTÉS  | TROUVÉ %                                  | CALCULÉ %                                 |
|---|--|---|---|---|
| Chloroplatinate d'éthylamine                | $(C^2H^5NH^2.HCl)^2PtCl^4$   | Gros cristaux jaunes d'or                                     | Pt = 39,1 %                               | Pt = 39,00 %                              |
| Aldéhyde acétique                           | $CH^3CHO$  | Liquide incolore Ep. 21°                                      | —   | —   |
| Méthyl-éthylamine                           | $\begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^5 \end{matrix} > NH$  | Liquide Ep. 34-35°  | —   | —   |
| Chloroplatinate de méthyl-éthylamine        | $\left( \begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^5 \end{matrix} > NH.HCl \right)^2 PtCl^4$  | Aiguilles jaunes d'or Fp. 207°                                | Pt = 36,87 %                              | Pt = 36,90 %                              |
| Phosphate de méthyl-éthylamine              | $\left( \begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^5 \end{matrix} > NH \right)^3 H^3PO^4$   | Fines aiguilles blanches, soyeuses Fp. 166-168°               | $H^3PO^4 = 35,64 \%$                      | $H^3PO^4 = 35,63 \%$                      |
| Phosphate double d'éthylamine et d'ammonium | $(C^2H^5 - NH^2)^2 = NH^3 / H^3PO^4$   | Longues aiguilles blanches, aplaties Fp. 207°                 | $H^3PO^4 = 47,58 \%$                      | $H^3PO^4 = 47,80 \%$                      |
| Méthyl-propylamine                          | $\begin{matrix} CH^3 \\ C^3H^7 \end{matrix} > NH$  | Liquide incolore Ep. 62-64°                                   | —   | —   |
| Chloroplatinate de méthyl-propylamine       | $\left( \begin{matrix} CH^3 \\ C^3H^7 \end{matrix} > NH.HCl \right)^2 PtCl^4$  | Aiguilles jaunes orangées Fp. 200°                            | C = 47,29 %<br>H = 4,14 %<br>Pt = 35,02 % | C = 47,33 %<br>H = 4,31 %<br>Pt = 35,04 % |
| Phosphate de méthyl-propylamine             | $\left( \begin{matrix} CH^3 \\ C^3H^7 \end{matrix} > NH \right)^3 H^3PO^4$   | Lamelles brillantes Fp. 146-148°                              | $H^3PO^4 = 31,05 \%$                      | $H^3PO^4 = 30,91 \%$                      |
| Aldéhyde propionique                        | $C^2H^5CHO$  | Liquide Ep. 49°   | —   | —   |
| Butylamine normale                          | $C^4H^9NH^2$   | Liquide Ep. 73°   | —   | —   |
| Chloroplatinate de butylamine               | $(C^4H^9NH^2.HCl)^2PtCl^4$   | Feuillets cristallins jaunes d'or                             | Pt = 35,06 %                              | Pt = 35,04 %                              |
| isobutylamine                               | $\begin{matrix} C^4H^9 \\ C^4H^9 \end{matrix} > NH$  | Liquide Ep. 160°  | —   | —   |
| Chloroplatinate de dibutylamine             | $\left( \begin{matrix} C^4H^9 \\ C^4H^9 \end{matrix} > NH.HCl \right)^2 PtCl^4$  | Longues aiguilles jaunes, foncées                             | Pt = 29,27 %                              | Pt = 29,17 %                              |
| Aldéhyde butyrique                          | $C^3H^7CHO$  | Liquide Ep. 73°   | —   | —   |
| Chlorhydrate de benzylamine                 | $C^6H^5CH^2NH^2.HCl$   | Aiguilles Fp. 240°  | —   | —   |
| Chloroplatinate de benzylamine              | $(C^6H^5CH^2NH^2.HCl)^2PtCl^4$   | Aiguilles jaunes  | Pt = 31,223 %                             | Pt = 31,227 %                             |
| Chlorhydrate de dibenzylamine               | $(C^6H^5CH^2)^2NH.HCl$   | Grosses aiguilles plates Fp. 256°                             | —   | —   |
| Chloroplatinate de dibenzylamine            | $[(C^6H^5CH^2)^2NH.HCl]^2PtCl^4$   | Aiguilles jaunes d'or   | Pt = 24,26 %                              | Pt = 24,23 %                              |
| Aldéhyde benzoïque                          | $C^6H^5CHO$  | Liquide Ep. 179°  | —   | —   |
| Diphényléthylèneimide                       | $\begin{matrix} C^6H^5CH - CHC^6H^5 \\   \\ NH \end{matrix}$   | Aiguilles blanches soyeuses Fp. 153°                          | C = 86,32 %<br>H = 6,77 %<br>N = 7,57 %   | C = 86,15 %<br>H = 6,66 %<br>N = 7,17 %   |
| Acétyl-diphényléthylèneimide                | $\begin{matrix} C^6H^5CH - CHC^6H^5 \\   \\ NCOCH^3 \end{matrix}$  | Aiguilles blanches Fp. 205°                                   | C = 80,05 %<br>H = 7,14 %                 | C = 80,33 %<br>H = 7,11 %                 |
| Sulfate de diphényléthylèneimide            | $\left( \begin{matrix} C^6H^5CH - CHC^6H^5 \\   \\ NH \end{matrix} \right)^2 H^2SO^4 + 2H^2O$                                | Prismes brillants, efflorescents                              | $H^2SO^4 = 19,96 \%$                      | $H^2SO^4 = 20,08 \%$                      |
| Chlorhydrate de diphényléthylèneimide       | $\begin{matrix} C^6H^5CH - CHC^6H^5 \\   \\ NH.HCl \end{matrix}$   | Précipité blanc cristallin Fp. 233°                           | Cl = 15,29 %                              | Cl = 15,33 %                              |
| Nitrite de diphényléthylèneimide            | $\begin{matrix} C^6H^5CH - CHC^6H^5 \\   \\ NH.HNO^2 \end{matrix}$   | Aiguilles jaunâtres Fp. 237°                                  | N = 11,81 %                               | N = 11,57 %                               |
| Nitrate de diphényléthylèneimide            | $\begin{matrix} C^6H^5CH - CHC^6H^5 \\   \\ NH.HNO^3 \end{matrix}$   | Poudre blanche, se décompose instantanément entre 204 et 205° | —   | —   |
| Chloroplatinate de diphényléthylèneimide    | $\left( \begin{matrix} C^6H^5CH - CHC^6H^5 \\   \\ NH.HCl \end{matrix} \right)^2 PtCl^4$                                     | Poudre cristalline jaune, se décomposant vers 225°            | Pt = 24,19 %                              | Pt = 24,35 %                              |
| o. benzyl-benzylamine                       | $\begin{matrix} 1 & 2 \\ C^6H^5CH^2C^6H^4CH^2NH^2 \end{matrix}$  | Aiguilles Fp. 93°   | —   | —   |
| Chlorhydrate d'o. benzyl-benzylamine        | $\begin{matrix} 1 & 2 \\ C^6H^5CH^2C^6H^4CH^2NH^2.HCl \end{matrix}$  | Fines aiguilles Fp. 236°                                      | —   | —   |
| Chloroplatinate d'o. benzyl-benzylamine     | $\left( \begin{matrix} 1 & 2 \\ C^6H^5CH^2C^6H^4CH^2NH^2.HCl \end{matrix} \right)^2 PtCl^4$                                  | Fines lamelles jaunes d'or Fp. 197°                           | Pt = 24,4 %                               | Pt = 24,29 %                              |
| Chlorhydrate de m. benzyl-benzylamine       | $\begin{matrix} 1 & 3 \\ C^6H^5CH^2C^6H^4CH^2NH^2.HCl \end{matrix}$  | Lamelles brillantes Fp. 212°                                  | C = 72,24 %<br>H = 7,02 %                 | C = 71,97 %<br>H = 6,85 %                 |
| Chloroplatinate de m. benzyl-benzylamine    | $\left( \begin{matrix} 1 & 3 \\ C^6H^5CH^2C^6H^4CH^2NH^2.HCl \end{matrix} \right)^2 PtCl^4$                                  | Lamelles jaunes d'or, se décomposant vers 225°                | Pt = 24,21 %                              | Pt = 24,29 %                              |
| Chlorhydrate de para benzyl-benzylamine     | $\begin{matrix} 1 & 4 \\ C^6H^5CH^2C^6H^4CH^2NH^2.HCl \end{matrix}$  | Aiguilles blanches  | C = 72,01 %<br>H = 6,86 %                 | C = 71,97 %<br>H = 6,85 %                 |
| Chloroplatinate de p. benzyl-benzylamine    | $\left( \begin{matrix} 1 & 4 \\ C^6H^5CH^2C^6H^4CH^2NH^2.HCl \end{matrix} \right)^2 PtCl^4$                                  | Lamelles brillantes jaune-bronzées                            | Pt = 24,34 %                              | Pt = 24,29 %                              |
| o. xylylamine                               | $\begin{matrix} 1 & 2 \\ CH^3C^6H^4CH^2NH^2 \end{matrix}$  | Liquide Ep. 201°  | —   | —   |
| Chloroplatinate d'o. xylylamine             | $\left( \begin{matrix} 1 & 2 \\ CH^3C^6H^4CH^2NH^2.HCl \end{matrix} \right)^2 PtCl^4$  | Aiguilles jaunes  | Pt = 29,8 %                               | Pt = 29,88 %                              |
| Chlorhydrate de m. xylylamine               | $\begin{matrix} 1 & 3 \\ CH^3C^6H^4CH^2NH^2.HCl \end{matrix}$  | Lamelles blanches Fp. 185°                                    | —   | —   |
| Chloroplatinate de m. xylylamine            | $\left( \begin{matrix} 1 & 3 \\ CH^3C^6H^4CH^2NH^2.HCl \end{matrix} \right)^2 PtCl^4$  | Lamelles brillantes jaunes d'or                               | Pt = 29,96 %                              | Pt = 29,88 %                              |
| Chlorhydrate de m. dixylylamine             | $\begin{matrix} 1 & 3 \\ CH^3C^6H^4CH^2 \backslash \\ 1 & 3 \\ CH^3C^6H^4CH^2 / \end{matrix} NH.HCl$                         | Aiguilles blanches Fp. 198°                                   | —   | —   |
| Chloroplatinate de m. dixylylamine          | $\left( \begin{matrix} 1 & 3 \\ CH^3C^6H^4CH^2 \backslash \\ 1 & 3 \\ CH^3C^6H^4CH^2 / \end{matrix} NH.HCl \right)^2 PtCl^4$ | Lamelles jaunes d'or  | Pt = 22,74 %                              | Pt = 22,65 %                              |
| Aldéhyde m. toluïque                        | $\begin{matrix} 1 & 3 \\ CH^3C^6H^4CHO \end{matrix}$   | Liquide Ep. 199°  | —   | —   |
| Chlorhydrate de para-xylylamine             | $\begin{matrix} 1 & 4 \\ CH^3C^6H^4CH^2NH^2.HCl \end{matrix}$  | Aiguilles plates brillantes Fp. 235°                          | —   | —   |
| Chloroplatinate de p. xylylamine            | $\left( \begin{matrix} 1 & 4 \\ CH^3C^6H^4CH^2NH^2.HCl \end{matrix} \right)^2 PtCl^4$  | Lamelles brillantes   | Pt = 29,81 %                              | Pt = 29,88 %                              |
| Chlorhydrate de para-dixylylamine           | $\begin{matrix} 1 & 4 \\ CH^3C^6H^4CH^2 \backslash \\ 1 & 4 \\ CH^3C^6H^4CH^2 / \end{matrix} NH.HCl$                         | Lamelles blanches Fp. 272°                                    | —   | —   |
| Chloroplatinate de p. dixylylamine          | $\left( \begin{matrix} 1 & 4 \\ CH^3C^6H^4CH^2 \backslash \\ 1 & 4 \\ CH^3C^6H^4CH^2 / \end{matrix} NH.HCl \right)^2 PtCl^4$ | Lamelles Fp. 188°   | Pt = 22,57 %                              | Pt = 22,65 %                              |
| Aldéhyde p. toluïque                        | $\begin{matrix} 1 & 4 \\ CH^3C^6H^4CHO \end{matrix}$   | Liquide Ep. 204°  | —   | —   |