

BASES OXYGÉNÉES DISTILLABLES

DÉRIVÉES DU

GLYCOL

ET DES

AMINES AROMATIQUES

DISSERTATION INAUGURALE

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR EN PHILOSOPHIE

PRÉSENTÉE A LA

SECTION DES MATHÉMATIQUES ET DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE ZURICH

PAR

EUGÈNE DEMOLE



GENÈVE

IMPRIMERIE RAMBOZ ET SCHUCHARDT

1874

BASES OXYGÉNÉES DISTILLABLES

DÉRIVÉES DU

GLYCOL

ET DES

AMINES AROMATIQUES

DISSERTATION INAUGURALE

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR EN PHILOSOPHIE

PRÉSENTÉE A LA

SECTION DES MATHÉMATIQUES ET DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE ZURICH

PAR

EUGÈNE DEMOLE



GENÈVE

IMPRIMERIE RAMBOZ ET SCHUCHARDT

1874

A MONSIEUR
LE PROFESSEUR DOCTEUR A. LADENBURG
A KIEL
CE MÉMOIRE EST DÉDIÉ
COMME MARQUE DE RECONNAISSANCE ET D'AFFECTION
DE SON ÉLÈVE

BASES OXYGÉNÉES DISTILLABLES

DÉRIVÉES DU

GLYCOL ET DES AMINES AROMATIQUES

INTRODUCTION

Après que M. Wurtz eut obtenu l'oxyde de glycol ou oxyde d'éthylène, il établit par le moyen de ce corps un nouveau lien entre la chimie organique et la chimie inorganique. Il montra que ce composé peut être rapproché de certains oxydes métalliques par la manière dont il se comporte soit vis-à-vis de l'eau, soit vis-à-vis des acides.

Ainsi, tandis que la chaux CaO s'unit à deux molécules d'eau pour former l'hydrate calcique $\text{Ca}(\text{OH})_2$, l'oxyde d'éthylène $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ prend aussi deux molécules d'eau pour former le glycol ou hydrate éthylénique $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$; pendant que l'oxyde de plomb PbO prend deux molécules d'acide acétique pour former l'acétate neutre $\text{Pb}(\text{OC}_2\text{H}_5\text{O})_2$, l'oxyde d'éthylène, à son tour, donne avec

deux molécules du même acide le diacétate éthylénique $C_2H_4(OC_2H_5O_2)_2$.¹

L'eau et les acides ne sont point les seuls corps que C_2H_4O soit capable de fixer. Mis en présence de l'hydrogène naissant il additionne H_2 et se transforme en alcool; chauffé à 100° avec le bisulfite de sodium il donne l'iséthionate de sodium²; enfin le glycol pour s'unir à une ou plusieurs molécules d'oxyde d'éthylène pour donner des alcools tri, tétra et polyéthyléniques plus compliqués³.

Mais les éthers et les alcools ne sont point les seuls corps formés dans ces phénomènes d'addition. — M. Wurtz a montré que l'oxyde d'éthylène additionnait aussi l'ammoniaque et qu'ainsi prenaient naissance de nouvelles bases oxygénées : les hydroxéthylénamines⁴. — A la vérité M. Wurtz n'a pas étudié ces bases proprement dites, mais seulement les sels qu'elles forment avec les acides. Néanmoins, il est permis de croire que ces bases ne sont point des combinaisons moléculaires, mais bien de véritables dérivés du glycol, dans lequel un des groupes (OH) est remplacé par NH_2 , par $NH(C_2H_4OH)$, ou par $N(C_2H_4OH)_2$.

Je montrerai dans le courant de ce travail qu'il en est bien ainsi, et que la nouvelle base qui prend naissance par l'union de C_2H_4O avec $C_7H_7NH_2$ est bien une base

¹ *Annales de chimie et de physique* (3) t. LXIX, p. 334.

² *Zeitsch. für Chem.*, LIV, p. 341.

³ *Ann. de chim. et phys.* (3) t. LXIX, p. 330.

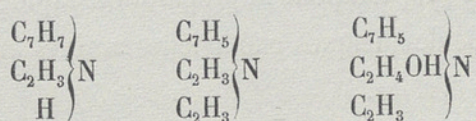
⁴ *Comptes rendus*, XLIX, p. 898.

secondaire, et que, par conséquent, un des hydrogènes du groupe NH_2 est remplacé par le reste du glycol $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}'$.

Après avoir préparé les hydroxéthylènes amines, M. Wurtz chercha à obtenir les dérivés aromatiques¹. — A cette époque il avait reconnu que la chlorhydrine du glycol additionne aussi NH_3 , et qu'au lieu d'obtenir les bases proprement dites, on obtenait leurs chlorhydrates. C'est ainsi que cet illustre savant arriva à la synthèse de la névrine, par l'union de la chlorhydrine avec la triméthylamine.

Ne doutant pas que cette méthode ne s'appliquât aussi à l'aniline et à la toluidine, il chauffa à une température assez élevée ces dernières bases avec le glycol chlorhydrique, et les produits qu'il obtint ne furent nullement les hydroxéthylènes amines aromatiques.

Avec la toluidine, par exemple, il obtint trois bases qu'il nomma vinyltoluidine, divinyltoluylénamine et vinyloxéthylénétoluylénamine, dont il donna les formules suivantes :



La première de ces bases sera étudiée dans ce mémoire, car elle prend naissance dans la déshydratation de l'oxé-

¹ *Comptes rendus*, t. LXVIII, n° 26, p. 1504.

thylène toluidine; néanmoins, je ne l'envisage point comme une base secondaire, mais bien comme une base tertiaire : la diéthylène-ditollyle-diamine $\begin{smallmatrix} 2(C_2H_4) \\ 2(C_7H_7) \end{smallmatrix} N_2$ (Voir ce mémoire page 44).

Quant aux deux autres bases, elles s'éloignent beaucoup des oxéthylènes amines, et je crois que, pour le moment, il serait prématuré de leur assigner une constitution, car leur étude est fort incomplète.

Enfin, tout dernièrement, Ladenburg¹ a repris la méthode qui consiste à additionner C_2H_4O aux corps renfermant NH_2 , et avec l'acide paramidobenzoïque il a obtenu l'acide oxéthylène paramidobenzoïque, lequel en perdant CO_2 a donné une base non étudiée, mais dont le sulfate a fourni à l'analyse la formule $(C_2H_4OC_6H_5NH_2)_2 H_2SO_4$.

M. le professeur Ladenburg m'a engagé à poursuivre cette étude et à tâcher d'arriver aux oxéthylènes amines aromatiques par synthèse directe des amines avec l'oxyde d'éthylène, composé que M. Wurtz n'a pas pu obtenir. Ce mémoire comprend tout d'abord une méthode nouvelle que je propose pour la préparation rapide du glycol, puis l'étude de quelques oxéthylènes amines aromatiques et de leurs dérivés.

¹ *Berichte d. deutsch. Chem. Gesellsch.*, sechst. Jahrgang, 129.

I. PRÉPARATION DU GLYCOL

par la réaction de molécules égales

DE BROMURE D'ÉTHYLÈNE ET D'ACÉTATE DE POTASSE

EN PRÉSENCE DE L'ALCOOL A 80°

Les alcools diatomiques, et les alcools en général, ne peuvent pas être obtenus commodément par saponification directe des chlorures, iodures et bromures correspondants au moyen des alcalis. L'on connaît, il est vrai, quelques iodures qui, traités par Ag_2O , donnent directement l'alcool; mais ce n'est point un mode de formation général, car le plus souvent les bromures perdent HBR par leur contact avec les alcalis.—Le procédé usité consiste à transformer les bromures en éthers acétiques ou en un autre éther, et de décomposer ces derniers par la potasse. Cette transformation est facile; elle se fait soit au moyen des sels d'argent, soit au moyen de ceux de potasse; tantôt, avec l'intermédiaire de l'alcool, qui joue alors le rôle de véhicule, tantôt par l'union du bromure et du sel à l'état sec ou en solution acétique.

Pour les alcools monoatomiques qui ne peuvent donner qu'un seul éther avec les acides monobasiques, la transformation de leurs iodures en éthers est fort simple : échange de l'atome d'iode contre le reste de l'acide monobasique. *

Pour les alcools diatomiques, au contraire, il peut exister deux sortes d'éthers avec un acide monobasique, et ces deux éthers pourront tous les deux être formés dans l'éthérification du bromure, iodure, suivant les circonstances dans lesquelles on opère.

Ainsi, deux molécules d'acétate d'argent réagissant sur une molécule de bromure d'éthylène, donneront presque exclusivement du diacétate éthylénique¹.

J'ai observé qu'il en était ainsi avec l'acétate de potasse et le bromure d'éthylène lorsque ces deux corps réagissent ensemble à l'état sec, molécules égales, et à une température assez élevée.

J'ai chauffé deux jours à 150-200° en tubes scellés 90 gr. (1 mol.) de $C_2H_4Br_2$ et 47 gr. (1 mol.) de $C_2H_3KO_2$ fondu sec. J'ai repris par l'éther, filtré et distillé. J'ai retrouvé tout d'abord du bromure d'éthylène, puis un corps passant de 170° à 190°. Après plusieurs rectifications j'ai obtenu un liquide bouillant à 187-189°. Il ne renfermait pas de brome, était assez soluble dans l'eau et a donné à l'analyse les nombres suivants :

¹ *Ann. de chim. et phys.* (3) t. LV, p. 1859.

Subst. 0,466; $\text{CO}_2=0,296$; $\text{H}_2\text{O}=0,4029$

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}_2\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$
C	48.64	49.31
H	6.88	6.84
O		43.83
		99.98

Si, au contraire, nous éthérifions une molécule de $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ par deux molécules d'acétate de potasse en présence de l'alcool dilué nous obtenons presque exclusivement la monacétine du glycol¹.

Donc, 1° à l'état sec, molécules égales de $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ et d'acétate de potasse donnent l'éther diacétique;

2° Une molécule de bromure d'éthylène et deux molécules d'acétate de potasse donnent en présence de l'alcool dilué l'éther monacétique.

Que se passe-t-il maintenant entre molécules égales de bromure et d'acétate en présence de l'alcool dilué ?

C'est ce que j'ai cherché à éclaircir.

J'ai chauffé au bain-marie pendant 15-18 heures dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant :

102 gr. d'acétate de potasse fondu sec (1 mol.)

200 gr. d'alcool d'une densité de 0,83

195 gr. de bromure d'éthylène pur (1 mol.)

La réaction achevée, j'ai filtré et retrouvé

120 gr. de bromure de potassium

Théorie 123

¹ *Philosoph. Magaz.*, t. XVI, 433.

Tout le potassium est donc occupé par du brome. Le liquide a été distillé doucement au bain-marie, puis ensuite au bain d'huile.

J'ai séparé les portions bouillant de 72-79, 79-80, 80-140, 140-195 et 195-205.

En fractionnant ces divers produits j'ai finalement obtenu :

1° Une quantité assez forte d'un liquide bouillant de 72-75 et dont l'odeur caractéristique annonçait l'acétate d'éthyle.

2° 87 gr. de bromure d'éthylène (128-132) soit à peu près la moitié du bromure d'éthylène employé.

3° 23 gr. de glycol bouillant de 195-199.

Au point de vue pratique ces faits ont une certaine importance. On se rappelle la suite longue et pénible des opérations qui conduisent au glycol et le rendement toujours assez faible de ce produit, eu égard au temps considérable consacré à sa préparation.

La méthode donnée ci-dessus est, au contraire, d'une extrême simplicité et en outre fort rapide. Il suffit de faire bouillir 16 heures, molécules égales, de $C_2H_4Br_2$ et de $C_2H_5KO_2$ avec le double du poids de ce dernier, d'alcool à 80°, de filtrer et de distiller. — De 80 à 140, le bromure d'éthylène distille et en le précipitant par l'eau et la redistillation on le sépare de l'éther acétique qu'il peut renfermer. De 140 à 190, on obtient une petite quantité d'un liquide renfermant un peu de glycol; de 190 à 205 ce produit passe à peu près pur.

Voici les chiffres obtenus par divers auteurs dans la préparation du glycol, mis en regard des miens :

	$C_2H_4Br_2$ employé	Glycol obtenu	Glycol pour 100 de $C_2H_4Br_2$ employé
L. Henry	1000	80	8. %
Ad. Wurtz	350	47	13.4
Nouvelle méthode	195	23	11.7

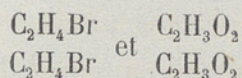
D'après la méthode ordinaire et avec un seul appareil, je ne pense pas que l'on puisse faire aisément plus de 50 à 60 gr. de glycol par semaine (à supposer que l'on aie déjà le bromure d'éthylène); tandis que par la nouvelle méthode on arrive aisément à 180 ou 200 gr.; en outre on retrouve le 44 % du bromure employé, soit 616 gr.

Il est inutile d'insister davantage sur ces faits au point de vue pratique, car ils ne deviennent vraiment intéressants que lorsqu'on doit préparer de grandes quantités de glycol.

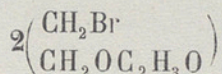
Quant à leur interprétation théorique, elle n'est pas sans difficultés.

Pourquoi la moitié du $C_2H_4Br_2$ se retrouve-t-elle inaltérée; si cette moitié n'est pas utilisée dans la réaction, elle est donc inutile; mais si nous mettons la moitié moins de $C_2H_4Br_2$ nous n'obtenons plus les mêmes produits; donc cette fraction joue un rôle quelconque, et c'est ce rôle que j'ai cherché à éclaircir.

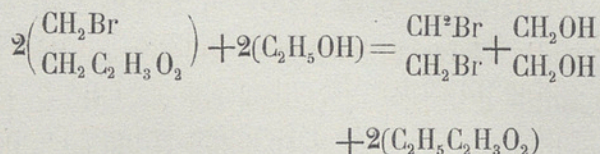
Tout le K est occupé par du Br; supposons deux molécules de $C_2H_4Br_2$ et deux molécules de $C_2H_5KO_2$ et après cette formation de KBr, il nous restera :



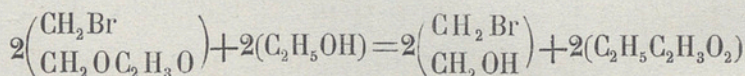
Or, ces restes en se soudant mutuellement donneront naissance à deux molécules de bromacétine :



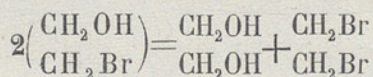
Cette bromacétine bouillie longtemps avec de l'alcool aqueux se scindera en bromure d'éthylène, en glycol et en acétate d'éthyle, d'après l'équation



Ou bien la bromacétine subira une autre décomposition : en présence de l'alcool elle donnera tout d'abord de la bromhydrine et de l'acétate d'éthyle :



Et la bromhydrine, par la distillation, se scindera en glycol et bromure d'éthylène :



Pour tâcher de réaliser ces diverses suppositions, j'ai

préparé tout d'abord la bromacétine. Simpson¹ a indiqué, pour arriver à la chloracétine, une méthode très-expéditive et très-facile consistant à saturer d'HCl la monacétine du glycol.

J'ai employé cette méthode en substituant HBr à HCl. La saturation de $C_2H_4OHC_2H_3O_2$ par HBr est achevée à 100° en une heure et demie; on ajoute de l'eau qui précipite une huile que l'on lave rapidement à l'eau, puis que l'on sèche sur $CaCl_2$.

Le liquide est ensuite distillé et l'on finit par obtenir un point constant, après plusieurs rectifications, situé vers 161-163 (non corr.).

Ce liquide a donné à l'analyse les nombres suivants :

I Subst., 2591; CO_2 .2716; H_2O .1017		
II Subst., 6307; CO_2 .7136 AgBr		
	Trouvé	Calculé pour CH_2Br
	I II	$CH_2C_2H_3O_3$
C	28.59	28.74
H	4.43	4.18
Br	48.13	47.90
O		19.16
		99.98

L'acétobromydrine est un liquide incolore, assez mobile, d'une odeur éthérée agréable, rappelant celle de la chloracétine. Elle bout de 161 à 163° sans décomposi-

¹ *Proced. royal. Society*, t. IX, p. 725.

tion. Elle est peu soluble dans l'eau, et elle y subit au bout d'un temps assez long une décomposition qui donne sans doute lieu à la formation de bromhydrine et d'acide acétique. Elle se mêle à l'alcool en toute proportion. — Lorsqu'on l'additionne de lessive de soude concentrée et qu'on chauffe, il se dégage un gaz combustible présentant les caractères de l'oxyde d'éthylène.

J'ai chauffé à 100° dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant de la bromacétine avec un excès d'alcool à 80° pendant 16 heures. Au bout de ce temps j'ai distillé; les produits obtenus sont : l'acétate d'éthyle, puis un corps bouillant à $140-150^{\circ}$ constituant sans doute la bromhydrine, car il est soluble dans l'eau et renferme du brome. Au reste point de bromure d'éthylène et point de glycol.

Cette expérience toute négative montre donc :

Que la décomposition de l'acétobromhydrine par l'alcool dilué ne donne pas naissance à un dédoublement en bromure d'éthylène, glycol et éther éthylacétique, mais seulement à la formation de ce dernier corps et selon toutes apparences à la bromhydrine; en outre, cette dernière, si tant est qu'elle soit formée, ne se décompose pas par la distillation comme on pouvait l'espérer.

J'ai montré plus haut que le $C_2H_4Br_2$ et le $C_2H_3KO_2$ chauffés sans alcool donnaient naissance à l'éther diacétique.

Cette réaction m'a conduit à penser qu'il en est toujours ainsi, de quelque manière que l'on opère. En pré-

sence de l'alcool, cette diacétine se transforme tantôt en glycol et éther acétique, tantôt en monacétine et acide acétique, suivant la présence ou l'absence du bromure d'éthylène. Les deux expériences suivantes viennent à l'appui de cette manière de voir :

1^o 23 gr. de monacétine et 60 gr. d'alcool à 80° ont été chauffés pendant 18 heures à l'ébullition au réfrigérant ascendant. A la distillation j'ai retrouvé la monacétine n'ayant subi aucune altération, et sans glycol.

2^o 47 gr. de bromure d'éthylène et 26 gr. de monacétine ont été chauffés dans les mêmes circonstances que ci-dessus avec 60 gr. d'alcool à 80°, pendant 18 heures.

A la distillation, j'ai obtenu de l'éther éthylacétique, du bromure d'éthylène et

13 gr. de glycol

La théorie demandant 15 gr. pour 26 gr. de monacétine.

La première expérience n'a rien d'étonnant, et je l'ai faite plutôt par acquit de conscience. Quant à la seconde, elle me semble digne d'attirer l'attention. Nous y voyons le bromure d'éthylène, par le seul fait de sa présence, déterminer un éther à se changer en alcool correspondant au contact de l'alcool ordinaire dilué¹.

¹ Friedel et Craft* ont montré que certains éthers peuvent être décomposés par des alcools différents. Mais dans le cas présent nous voyons qu'il n'en est pas ainsi; ce n'est que la présence de $C_2H_4Br_2$ qui permet la décomposition de la monacétine par l'alcool.

* *Bulletin de la Soc. chim. de Paris*, 1863, p. 597.

Je ne crois pas qu'il soit possible de tirer encore des conclusions bien certaines de tous ces faits. La question demande à être éclairée par d'autres expériences qui décideront, je l'espère, si le bromure d'éthylène subit une décomposition, ou s'il ne joue qu'un rôle purement catalytique.

II. HYDROXÉTHYLÈNES AMINES AROMATIQUES

A. Préparation de l'oxyde d'éthylène.

a) BROMURE D'ÉTHYLÈNE

Dans un récent mémoire, Erlenmayer et Bunte¹ ont publié une excellente méthode pour la préparation en grand de ce corps.

Ces chimistes font usage d'un acide sulfurique dilué de la moitié de son poids d'alcool, lequel tombe goutte à goutte dans un mélange chauffé, formé de 25 parties en poids d'alcool et de 150 parties d'acide sulfurique.

Le gaz éthylène est privé de l'acide sulfureux et de l'eau qui l'accompagnent par son passage à travers divers flacons remplis les uns de soude, les autres d'acide sulfurique, puis il arrive dans le brome, lequel est placé dans un tube incliné, maintenu froid au moyen d'un réfrigérant Liebig. L'excédant de C_2H_4 est recueilli dans un flacon renfermant un peu de brome, et l'acide bromhydrique ou la vapeur de brome sont ensuite absorbés dans de la chaux.

¹ *Ann. der Chem. und Phar.*, 168, p. 64.

Cette méthode comprend donc deux modifications apportées à celle de Mitscherlich : la première, c'est la formation de C_2H_4 par un procédé infiniment plus économique en alcool et beaucoup plus productif de toutes manières ; la seconde modification, c'est la façon dont on reçoit le gaz éthylène dans le brome.

Si la première innovation est heureuse, la seconde m'a paru ne pas mériter beaucoup d'attention. Ce tube dans lequel on met du brome est nécessairement d'un diamètre assez restreint, ce qui oblige à renouveler fréquemment la portion de brome qui vient d'être saturée.

En outre, ce tube refroidi presque dans toute sa longueur possède néanmoins une courbure où le refroidissement est nul ; or, en raison de l'inclinaison de ce tube, c'est précisément dans cette partie que tend à se porter le brome, et l'on peut dire que c'est en ce point non refroidi que s'effectue la majeure partie de la combinaison.

Pour ces raisons, et pour la place considérable que prend cet appareil, je crois préférable de ne pas s'en servir.

Pour les préparations de bromure d'éthylène que j'ai effectuées, j'ai fait usage d'un gros cylindre de verre placé dans un baquet où courait un courant d'eau froide. On place 1 kil. de brome au fond du cylindre et l'on y fait arriver le gaz par deux appareils Erlenmayer à la fois, en ayant soin de ne pas faire plonger plus de 1 ou 2^e les tubes qui amènent ledit gaz. L'excédant de C_2H_4 est perdu pour ne pas compliquer l'appareil et les traces de

brome entraînées sont recueillies dans une lessive de soude.

Une fois que les deux appareils marchent, ils ne demandent presque pas plus de surveillance que s'il n'y en avait qu'un seul. Il ne faut pas craindre de forcer un peu le dégagement du gaz en chauffant passablement le ballon et en y faisant tomber fréquemment le mélange alcoolique. Seulement plus le gaz est rapidement produit, plus aussi il est souillé d'acide sulfureux, ce qui oblige à changer assez fréquemment les flacons purificateurs de potasse¹.

Dans ces circonstances, le rendement de bromure d'éthylène est très-considérable.

J'ai fait 1 kil. en 7 heures et demie, et une autre fois 830 gr. en quatre heures, ce qui porte à environ 2 kil. la quantité produite dans une journée.

Ce bromure est, au reste, parfaitement pur et incolore. Il bout de 129 à 133°.

b) OXYDE D'ÉTHYLÈNE.

La méthode dont je me suis servi pour la préparation de ce corps n'est pas nouvelle, dans ce sens qu'elle repose sur deux réactions connues. Néanmoins, comme je ne l'ai trouvée consignée nulle part, et qu'elle m'a donné de bons résultats, je la décrirai en détail.

¹ Si la potasse renferme du carbonate de potassium, et que sa saturation soit poussée jusqu'au bout, il se forme un courant de CO₂ qui entraîne beaucoup de brome.

On sait que les éthers du glycol renfermant encore un groupe OH alcoolique, l'échangent aisément contre du chlore, de l'iode, lorsqu'on les sature à 100° d'acide chlorhydrique ou iodhydrique. J'ai montré moi-même (voir page 15 de ce mémoire) qu'il en était ainsi également avec l'acide bromhydrique.

On sait en outre, que les corps résultant de cette substitution, traités par la potasse, dégagent l'oxyde d'éthylène avec formation accessoire de divers sels de potasse et d'eau.

C'est sur ces deux réactions que repose la méthode dont je me suis servi pour préparer l'oxyde d'éthylène.

On traite d'abord pendant 15 heures à 80-100° dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant le bromure d'éthylène (1 mol.) par de l'acétate de potasse fondu sec (2 mol.) avec le double du poids de ce dernier d'alcool à 80°, ainsi que l'a indiqué Atkinson ¹.

La réaction achevée, on filtre pour éloigner K Br et l'on distille doucement au bain-marie, puis ensuite au bain d'huile. On prend comme monacétine ce qui passe de 170 à 185°. Le thermomètre ne monte, au reste, guère au delà.

Cette monacétine est ensuite saturée d'acide HCl à 100° jusqu'à refus d'absorption; en deux heures, pour 150 gr. de monacétine la réaction est achevée. Pour éloigner la majeure portion de HCl on distille, en ne prenant pour

¹ Atkinson, *Phil. Magas.* (4) XVI, p. 433.

chloracétine que le liquide qui bout de 110 à 150°. Le reste est de l'eau ou de la monacétine non altérée. Le liquide bouillant de 110 à 150° est encore fort acide; c'est un mélange de chlorhydrine et de chloracétine. On le place dans un ballon spacieux et refroidi et l'on ajoute peu à peu de la potasse pure ¹.

Lorsque l'on juge que l'excès d'alcali est suffisant pour opérer la décomposition totale de l'éther, on met le ballon en communication avec un réfrigérant ascendant, puis avec un appareil condensateur refroidi par de la glace et du sel marin. On chauffe alors doucement le ballon, et le gaz se dégage très-régulièrement. Il m'est cependant arrivé plusieurs fois d'avoir un dégagement trop brusque de gaz, ce qui peut amener des explosions; je pense qu'en plaçant du sable ou des fragments de platine dans le fond du ballon, on éviterait cet inconvénient.

Ainsi produit, le gaz n'est pas sec; M. Wurtz le sèche en le faisant passer sur des fragments de potasse caustique; j'ai observé que cet alcali s'échauffe énormément par le passage du gaz et je n'ai pas continué à employer cette méthode. Le plus sûr, pour l'avoir sec, consiste à le redistiller, ce qui se fait avec la plus grande facilité.

Dans la méthode ordinaire, qui consiste à décomposer la chlorhydrine du glycol par la potasse, j'ai obtenu

¹ La soude ou la potasse impure occasionnent vers la fin de l'opération un dégagement de CO_2 qui entraîne beaucoup de $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$.

presque toujours 4 gr. d'oxyde d'éthylène pour 100 gr. de bromure employé. Dans la méthode par l'acétobromhydrine, pour 100 gr. de bromure d'éthylène, j'ai reçu tantôt 6, 7 et 8 gr. d'oxyde. En outre, cette méthode est bien plus courte que la précédente, puisque l'on n'est pas obligé de passer par le glycol et la chlorhydrine.

B. Hydroxéthylènes amines aromatiques.

On a vu dans l'introduction, que M. Wurtz (voir page 7 de ce mémoire) après avoir découvert les hydroxéthylènes amines proprement dites, par l'union de C_2H_4O avec NH_3 , n'a pas pu arriver aux dérivés aromatiques correspondants. Il a obtenu des composés renfermant moins d'eau et moins d'hydrogène que ces derniers.

J'ai réussi à obtenir ces oxéthylènes amines aromatiques par l'union directe de C_2H_4O avec l'aniline et la toluidine. Je les décrirai toutes deux ainsi que quelques-uns de leurs dérivés, mais spécialement ceux de l'oxéthène toluidine, qui semblent être les plus intéressants.

1° OXÉTHÈNE ANILINE.

On place dans un matras, molécules égales, de C_2H_4O et de $C_6H_5NH_2$, puis l'on ferme le matras à la lampe. La combinaison n'a point lieu de suite; à la température ordinaire du laboratoire, elle est effectuée en 6-7 jours, mais

à 50° elle se fait en quelques heures. Au bout de ce temps l'on constate que le liquide a acquis une viscosité beaucoup plus grande que celle qu'il possédait précédemment. En ouvrant le matras, il n'y a aucune pression, ce qui dit clairement que tout l'oxyde d'éthylène a été absorbé.

Le liquide est alors distillé. L'on obtient tout d'abord une certaine quantité d'aniline; puis le thermomètre monte assez rapidement jusqu'à 270° et il reste assez longtemps stationnaire jusqu'à 285. Au delà de ce point, il atteint très-vite 360°, et si l'on distille sans thermomètre, on obtient encore une portion d'un liquide plus épais que le premier, mais ne cristallisant pas par refroidissement.

En fractionnant ce qui a distillé de 270 à 285°, j'ai fini par obtenir un liquide bouillant de 279 à 282° qui a donné à l'analyse les nombres suivants :

I subst. .1800 CO ₂ .4625; H ₂ O .1370				
II subst. .1810 CO ₂ .4650; H ₂ O .1350				
III subst. .1595 15 ^{cc} de N à 22° et 754 ^{mm} de p.				
	Trouvé			Calculé pour C ₈ H ₁₁ NO
	I	II	III	
C ₈	70.04	70.08		70.07
H ₁₁	8.34	8.31		8.02
O				11.69
N			10.64	10.21
				99.99

Cette nouvelle base est plus visqueuse que l'aniline; elle est incolore lorsqu'elle est nouvellement distillée, mais

à l'air et à la lumière elle devient peu à peu jaune, puis brune. Une solution de chlorure de chaux la colore en vert.

Elle est très-peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme. Son poids spécifique à 0° est 0,440; son point d'ébullition est situé vers 280.

Elle s'unit aux acides avec dégagement de chaleur; la plupart de ces sels sont très-solubles dans l'eau et difficilement cristallisables.

Le chlorhydrate en solution concentrée, additionné d'une solution de PtCl_4 également concentrée et d'un peu d'alcool, donne par évaporation spontanée de beaux cristaux rouges-bruns qui n'ont pas été mesurés.

Leur combustion a fourni les nombres suivants :

I Subst. 150 CO_2 .1569; H_2O .0537

II Subst. 1485 Pt = .0437

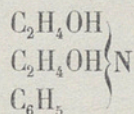
Trouvé	Calculé pour $2(\text{C}_2 \text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_7\text{NHCl}) \text{PtCl}_4$
C 28.54	27.98
H 3.98	3.42
Pt 29.42	28.72

Ce sel est donc le chloroplatinate d'oxéthène aniline. Il se dissout sans décomposition à froid dans l'alcool absolu et il est insoluble dans l'éther.

Sous l'influence de l'eau, même à froid, il est rapidement décomposé et il y a formation immédiate d'un dépôt de platine avec une coloration verte très-prononcée.

Je n'ai pas étudié les produits qui bouillaient au-dessus de 285°, car leurs points d'ébullition paraissaient

trop élevés et ils ne cristallisaient pas par refroidissement. Il est probable néanmoins que l'on trouverait parmi ces produits la seconde base dioxéthène aniline



2° OXÉTHÈNE TOLUIDINE.

Cette base homologue de la précédente se forme dans des circonstances toutes semblables. On met dans un matras molécules égales d'oxyde d'éthylène et de paratoluidine (197-200) et l'on ferme simplement le matras avec un bouchon de caoutchouc. L'oxyde d'éthylène dissout la toluidine, et en trois jours, à la température ordinaire du laboratoire, la combinaison est effectuée. La masse est très-visqueuse, mais n'est pas cristallisée, à moins qu'il n'y ait un excès de toluidine.

A la distillation, il passe d'abord une certaine quantité d'eau, lors même qu'on a employé des produits secs. Cette quantité d'eau, bien que devenue très-faible, se conserve pourtant pendant tout le cours de la distillation jusque vers 340°. Il y a donc nécessairement un produit qui par la chaleur perd de l'eau. Le thermomètre monte assez rapidement de 197 à 270° où il reste stationnaire jusqu'à 290; puis il monte de nouveau et s'arrête à 340; au delà de 360 et parfois même avant il passe un corps visqueux coloré en jaune, cristallisant par refroidissement.

Le premier arrêt du thermomètre correspond au passage de la première base oxéthène toluidine, le second arrêt au passage de la seconde base dioxéthène toluidine; enfin, le composé cristallisé, bouillant vers 360° , est en majeure partie constitué par un corps auquel M. Wurtz est arrivé : produit de déshydratation de l'oxéthène toluidine. La portion bouillant de 270 à 290° est purifiée par de fréquentes distillations fractionnées, et avec beaucoup de peine je finis par obtenir un point d'ébullition constant qui est $286-288^{\circ}$.

Analyses.

I subst. .1257 CO_2 .3310; H_2O .1010
 II subst. .1334 CO_2 .3488; H_2O .1075
 III subst. .1792 à 17° et 758^{mm} p. 15^{ce} 46 N

	Trouvé		Calculé pour
	I	II	III
			$\text{C}_7\text{H}_9\text{NC}_2\text{H}_4\text{O}$
C	71.83	71.32	71.52
H	8.91	8.95	8.61
N			9.68
			9.27

Cette base est donc l'oxéthène toluidine $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}$.

Elle cristallise par refroidissement lorsqu'elle est très-pure; impure, sa cristallisation est moins facile et demande parfois plusieurs jours.

Ces cristaux constituent des houppes blanches, serrées, qui fondent à 37° . Récemment distillée, la base est incolore, mais à la lumière elle finit par se colorer en jaune,

puis en brun, comme l'aniline. Elle bout à 286-288° sans décomposition; néanmoins, lorsqu'on la maintient longtemps en ébullition, une petite portion se décompose en donnant lieu à de l'eau et à un produit de déshydratation. Elle est fort soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le benzol, et même assez soluble dans l'eau.

C'est une base très-énergique; elle s'unit aux acides avec dégagement de beaucoup de chaleur, et les sels qui en résultent sont fort solubles dans l'eau pour la plupart.

Saturée d'acide HCl concentré et additionnée de PtCl_4 concentré, il se précipite une huile brune qui n'est point formée de platine réduit. Au bout de quelques jours de dessiccation sous la pompe, cette huile se prend entièrement en cristaux bruns-rouges, peu réguliers. Recristallisés de l'alcool chaud, ils se précipitent sous forme de poudre grise qui est le chloroplatinate à l'état de pureté. Pour l'obtenir plus rapidement on peut aussi dissoudre l'huile brune primitive dans de l'alcool bouillant, puis laisser refroidir.

Ces cristaux desséchés à 100° ont donné à l'analyse les chiffres suivants :

Subst. .3189 CO_2 .356; H_2O .1154

Subst. .5284 Pt .1462

Trouvé	Calculé pour $2(\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NOHCl}) \text{PtCl}_4$
C 30.45	30.25
H 4.01	3.92
Pt 27.67	27.54

Ce sel constitue le *chloroplatinate d'oxéthène toluidine*. Il est infiniment plus stable que le chloroplatinate d'oxéthène aniline. Il peut être bouilli dans l'alcool et dans l'eau sans éprouver de décomposition. Il est assez soluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool froid; l'alcool chaud le dissout et par refroidissement le rend sous forme d'une poudre gris-rose qui est le sel à l'état très-pur. Il est fort peu soluble dans l'éther et le benzol. Il fond à 147-148° en se décomposant. *Oxalate neutre d'oxéthène toluidine*.

Lorsqu'on ajoute à la base une solution concentrée d'acide oxalique dans l'eau (deux molécules de base pour une molécule d'acide) et qu'on évapore au bain-marie, par refroidissement il se forme de grandes houppes blanches que l'on peut recristalliser de l'alcool chaud et dessécher sous la pompe. Ainsi purifié ce corps fond à 121-122°.

Analyses.

I Subst.	.2043	CO ₂	.4609;	H ₂ O	.1303	
II Subst.	.1866	CO ₂	.4183;	H ₂ O	.1222	
III Subst.	.2355	à 15° et à 762.7 ^{mm} p.		13° N		

	Trouvé		Calculé pour
	I	II	III
			C ₂ H ₂ O ₄ 2(C ₉ H ₁₃ NO)
C	61.55	61.24	61.22
H	7.08	7.27	7.14
N			7.55
			7.14

Ce sel est l'oxalate neutre d'oxéthène toluidine résultant de l'addition d'un molécule d'acide oxalique et de deux molécules de base.

Ce sel est fort soluble dans l'eau et moins dans l'alcool, surtout froid ; il s'éloigne donc beaucoup de l'oxalate de toluidine dont l'insolubilité dans l'eau est si remarquable.

Lorsqu'on maintient longtemps l'oxalate d'oxéthène toluidine à sa température de fusion, il subit une décomposition. Il est même plus prudent de le dessécher sur H_2SO_4 et non pas à 100° .

Cette décomposition est rapide lorsque le sel est porté à une température de 140° . Dans ces circonstances, il se dégage de l'eau, de l'acide CO_2 et de l'oxyde de carbone ; la masse devient brune et par refroidissement ne cristallise plus.

Cette masse a été distillée après que le dégagement gazeux de CO_2 et CO eut cessé. Il a passé d'abord une certaine quantité d'eau, puis un liquide bouillant de 280 à 290° , puis enfin, une portion distillant vers 340° et cristallisant par refroidissement. La portion bouillant à 280 - 290° a fini par donner après plusieurs distillations le point constant 286 - 288° , qui est celui de la base oxéthène toluidine ; saturée d'acide oxalique et recristallisée, cette portion a fourni un oxalate fondant à 121 - 122° . La base oxéthène toluidine est donc partiellement régénérée par la distillation de son oxalate.

Quant à la portion bouillant vers 340° et cristallisant par refroidissement, je l'ai cristallisée dans l'alcool chaud et il s'est séparé deux corps : l'un très-soluble dans l'alcool, mais très-peu abondant, ce qui ne m'a pas permis de l'étudier ; l'autre fort peu soluble dans l'alcool même

chaud, mais passablement dans le benzol. Après plusieurs cristallisations fractionnées, il fondait à 189-190°.

Ce composé est identique avec un produit de déshydratation de la première base oxéthène toluidine, lequel produit sera étudié plus loin. Aussi n'en parlerai-je pas plus longtemps ici.

La décomposition par la chaleur de l'oxalate neutre d'oxéthène toluidine donne donc d'abord de l'eau, de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone, puis une portion de la base primitive, puis enfin, un produit de déshydratation de cette base.

Sulfate d'oxéthène toluidine.

La base additionnée d'acide sulfurique dilué et en excès laisse déposer au bout de plusieurs jours des prismes incolores transparents et pouvant atteindre une certaine grosseur. Recristallisés dans l'eau ils fondaient à 110-111° et ont donné par la combustion les nombres suivants :

Subst. .207° CO ₂ .3244; H ₂ O .1041	
Trouvé	Calculé pour C ₉ H ₁₃ NOH ₂ SO ₄
C 42.74	43.37
H 7.03	6.02

Ces chiffres répondent à la formule du sulfate acide d'oxéthène toluidine. Ce sel est fort soluble dans l'eau et moins dans l'alcool. Il a une réaction très-acide.

L'étude des divers sels de cette base montre donc clairement qu'elle est bien $C_9H_{13}NO$ et qu'elle résulte de l'addition d'une molécule de C_2H_4O à une molécule de C_7H_9N .

Action du iodure de méthyle sur l'oxéthène toluidine.

Dans le but de m'assurer que l'oxéthène toluidine dérive du glycol par la substitution du radical monoatomique $C_6H_4CH_2NH$ au groupe (OH) et que, par conséquent, le produit de cette substitution est une base secondaire, j'ai fait agir CH_3J sur l'oxéthène toluidine.

On met dans un tube molécules égales de CH_3J et de $C_9H_{13}NO$, puis l'on scelle. Les liquides se mêlent très-bien tout d'abord sans s'échauffer; mais au bout d'un temps assez court la réaction commence, une forte chaleur se dégage, et l'excès de CH_3J (s'il y en a un), se sépare du reste de la masse. J'ai chauffé ce tube pendant 6 heures à $50-75^\circ$ au bain-marie. Après refroidissement, la masse était devenue tellement visqueuse qu'on ne pouvait la faire couler; néanmoins elle n'était pas cristallisée. Je chassai l'excès de CH_3J par la chaleur à 100° , puis je repris par KOH en solution assez concentrée et chauffai légèrement. Il se sépara alors abondamment une huile colorée en brun que je lavai longtemps à l'eau, que je séchai, puis enfin, distillai.

Je n'ai pas pu fixer le point d'ébullition de cette nouvelle base, mais il doit être situé entre 290 et 300° . Ce

liquide a une odeur très-agréable rappelant celle de l'iode de méthyle, mais son goût est d'une extrême amertume. Elle paraît plus fluide que la base précédente, mais n'a pas cristallisé, même à une température fort basse. Elle est fort peu soluble dans l'eau et passablement dans l'alcool et l'éther.

Elle s'unit aux acides en dégageant de la chaleur, mais ses sels paraissent encore plus solubles que ceux de l'oxéthène toluidine.

Saturée d'acide HCl et additionnée de PtCl_4 , il se précipite une huile noire qui, au bout de quelques jours, abandonne des cristaux rouges-bruns, groupés en houpes; une cristallisation de l'eau les donne purs; ils sont rouges-jaunes, très-déliés.

Ils ont fourni à l'analyse les chiffres suivants :

	I Subst. .1650 CO_2 .1960; $\text{H}_2 \text{O}$.0642			
	II Subst. .2310 CO_2 .2750; $\text{H}_2 \text{O}$.0930			
	III Subst. .172 Pt .0460			
	Trouvé			Calculé pour
				$2 \left(\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_7\text{H}_7 \\ \text{H Cl} \end{array} \right) \text{PtCl}_4$
	I	II	III	
C_{20}	32.41	32.42		32.34
H_{32}	4.32	4.46		4.31
N_2				3.77
O_2				4.31
Cl_6				28.70
Pt			26.74	26.55
				99.98

Ce sel est donc le *chloroplatinate de méthyle oxéthène toluidine*, et la base d'où il dérive n'est autre chose que la méthyle oxéthène toluidine

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_7\text{H}_7 \end{array}$$

Ce chloroplatinate est beaucoup plus soluble dans l'alcool que le chloroplatinate de l'oxéthène toluidine, et cette grande différence de solubilité permet de les séparer lorsqu'ils se trouvent ensemble.

Action du iodure de méthyle sur la méthyle oxéthène toluidine.

Si la base précédente dérive d'une base secondaire par la substitution de CH_3 au dernier hydrogène remplaçable elle doit être base tertiaire, et si elle est base tertiaire elle additionnera CH_3J pour former un ammonium quaternaire.

Prouver que la méthyloxéthène toluidine donne par addition de CH_3J le iodure de diméthyle-tolyle-oxéthène ammonium, c'est donc prouver que l'oxéthène toluidine renfermait encore un hydrogène remplaçable par des radicaux alcooliques. On ferme dans un tube un mélange équimoléculaire de CH_3J et de $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}$. La réaction est très-faible à froid et il faut chauffer à 400° pour l'achever. Au bout de 12 heures on laisse refroidir le tube et on l'ouvre. La viscosité est aussi forte que dans le cas précédent, sans que pourtant la masse soit cristallisée.

L'excès de CH_3J est chassé au bain-marie, et la masse est reprise par la potasse concentrée. Il se sépare comme

dans le cas précédent une huile, mais cette dernière est en entier soluble dans l'eau. Cette solution est saturée d'acide CO_2 afin de neutraliser la potasse, puis évaporée à sec et reprise par l'alcool. Cette solution alcoolique laisse par évaporation une huile renfermant beaucoup d'iode, non distillable sans altération, très-soluble dans l'eau, l'alcool, et insoluble dans l'éther. Quelque peine que j'aie prise pour cristalliser ce corps, je n'ai pu y parvenir, et j'ai dû étudier ses dérivés.

Traité par l'*oxyde d'argent humide*, ce iodure subit une décomposition rapide. Il y a formation de iodure d'argent; on ajoute alors un peu d'eau, on chauffe légèrement puis l'on filtre; la solution filtrée renferme une base énergique, ayant attiré déjà CO_2 de l'air et faisant effervescence avec les acides.

Cette base a un goût très-alkalin, elle s'unit aux acides avec la plus grande facilité.

Chloroplatinate de diméthyle-tolyle-oxéthylène ammonium.

Saturée d'acide HCl et de PtCl_4 la base en question fournit un précipité; on le redissout dans l'alcool bouillant et on refroidit lentement. Il se dépose alors des mamelons rubis, d'un chloroplatinate fort beau que l'on recristallise dans l'alcool. Desséchés à 100° et brûlés, ces cristaux ont donné à l'analyse les nombres suivants :

Subst. .2738	CO_2 .342;	H_2O .1219
Subst. .4868	Platine .1262	

Trouvé	Calculé pour
	$2 \left(\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3) \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{C}_7\text{H}_7\text{HCl} \right) \text{PtCl}_4$
C ₂₂ 34.06	34.28
H ₃₆ 4.94	4.67
O ₂	4.15
N ₂	3.63
Pt 25.92	25.58
Cl ₆	27.66
	99.97

Le chloroplatinate de diméthyle-tolyle-oxéthylène ammonium se présente sous forme de mamelons rouges, rubis, d'un éclat très-brillant. Il est fort soluble dans l'eau et dans l'alcool à chaud.

Chloraurate de diméthyle-tolyle-oxéthylène ammonium.

Le chlorure d'or additionné au chlorure de la base quaternaire précipite une huile que l'on isole et qu'on dissout dans un peu d'alcool chaud; par refroidissement, il cristallise de belles houppes soyeuses, jaune d'or, très-fragiles.

Desséchées à 100°, ces houppes ont donné à la combustion le nombre suivant d'or :

	Subst. .4212 Au .1628
Trouvé	Calculé pour
	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \\ \text{C}_7\text{H}_7 \\ 2(\text{CH}_3) \end{array} \text{NClAuCl}_2$
Au 38.65	37.95

Ce chloraurate est peu soluble dans l'eau et passablement dans l'alcool.

Ces faits prouvent donc que l'oxéthène toluidine est une base secondaire, possédant encore un hydrogène remplaçable par des radicaux d'alcools pour donner ainsi naissance à une base tertiaire; cette base tertiaire additionne CH_3J et forme avec ce iodure un iodure quaternaire.

3° DIOXÉTHÈNE TOLUIDINE.

Lors de la distillation de la première base oxéthène toluidine, et après que cette base eut distillé, j'ai recueilli, entre $340\text{--}350^\circ$, un liquide extrêmement visqueux, que j'ai essayé de purifier par distillation. J'ai fait environ 15 distillations sur 2 à 3 grammes de substances, et finalement j'ai obtenu un point d'ébullition situé vers $338\text{--}340^\circ$.

Cette matière a donné à l'analyse les nombres suivants:

Subst. .1857 CO_2 .4680; H_2O .1453

Trouvé	Calculé pour	$\left. \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_4 \text{ OH} \\ \text{C}_2\text{H}_4 \text{ OH} \\ \text{C}_7\text{H}_7 \end{array} \right\} \text{N}$
C_{11} 68.74	67.69	
H_{17} 8.69	8.71	
O_2	16.41	
N	7.17	
	99.98	

Ce corps n'est point encore pur; néanmoins les nombres qui précèdent conduisent à la formule $C_{11}H_{17}NO_2$ qui représente deux molécules d'oxyde d'éthylène pour une molécule de toluidine.

Cette base se présente sous la forme d'un sirop tellement épais qu'on peut renverser le vase qui la renferme sans qu'elle coule. Elle brunit assez rapidement à l'air. Elle est moins soluble dans l'alcool que l'oxéthène toluidine. Je n'ai pas pu l'obtenir cristallisée. Elle est très-soluble dans l'éther.

Elle se dissout dans les acides avec dégagement de chaleur. Les sels qu'elle forme paraissent tous fort solubles dans l'eau.

Chloroplatinate de dioxéthène toluidine.

Le chlorhydrate de cette base additionné de $PtCl_4$ fournit un précipité de paillettes ocres brillantes, peu solubles dans l'alcool, qu'une seconde cristallisation donne pur :

Analyses.

I Subst.	.2316	CO ₂	.2760;	H ₂ O	.0919
II Subst.	.2829	CO ₂	.3418;	H ₂ O	.1238
III Subst.	.4606	Platine	.1134		

	Trouvé			Calculé pour
	I	II	III	$2(C_{11}H_{17}NO_2 HCl) PtCl_4$
C ₂₂	32.51	32.96		32.91
H ₃₆	4.41	4.75		4.48
N ₂				
O ₂				
Cl ₆				
Pt			24.62	24.60

Ce chloroplatinate de dioxéthène toluidine se distingue aisément de celui d'oxéthène toluidine, en ce qu'il est beaucoup plus soluble dans l'alcool froid.

Tandis que le premier se précipite de l'alcool chaud sous forme d'un précipité gris-rose amorphe, le second cristallise en paillettes ocres, dans les mêmes circonstances. Ces paillettes fondent à 147-148° en se décomposant.

4° PRODUIT DE DÉSHYDRATATION DE L'OXÉTHÈNE TOLUIDINE.

J'ai dit plus haut que lors de la distillation de la première base, après que le thermomètre eut dépassé 340°, il passait un corps cristallisant par refroidissement. Il fondait à 172-180°. Soumis à la cristallisation fractionnée par l'alcool, ce composé a donné deux produits, dont l'un très-peu soluble dans l'alcool fondait à 189-190°, et l'autre beaucoup plus soluble à 155-160°. N'ayant obtenu que de petites quantités de ce dernier, je n'ai pas encore pu l'étudier ; néanmoins, j'ai constaté qu'il a un caractère basique très-prononcé ; il se dissout aisément dans HCl à chaud, et par refroidissement il abandonne de fines aiguilles incolores ou légèrement colorées en brun dont la solution aqueuse précipite par le Pt Cl_4 .

Quant au premier, remarquablement insoluble dans l'alcool, et fondant à 189-190°, je l'ai recristallisé du benzol et analysé après l'avoir séché à 100°.

Subst. .1465 CO₂ .4360; H₂O .1040
 Subst. .1390 CO₂ .4120; H₂O .1040
 Subst. .1652 à 761^{mm} p. 13° T. 15.75^{cc} N

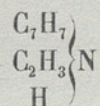
	Trouvé		Calculé pour C ₉ H ₁₁ N
	I	II	III
C	81.17	80.89	81.21
H	7.87	8.31	8.26
N			11.29
			10.52
			99.98

Ces analyses conduisent à la formule C₉H₁₁N différant de l'oxéthène toluidine par H₂O en moins.

Ce même corps prend naissance, ainsi que je l'ai montré plus haut, lors de la distillation de l'oxalate neutre d'oxéthène toluidine.

M. Wurtz, dans un mémoire publié en 1869 (voir l'introduction à ce travail page 7), a fait réagir la chlorhydrine du glycol sur la toluidine à une température assez élevée, et a obtenu en reprenant par l'éther un composé cristallin fondant à 189-191° et dont les analyses ont conduit à la formule C₉H₁₁N.

Ce composé est identique en tous points à celui par moi obtenu. M. Wurtz nomme ce corps vinyltoluidine en lui attribuant la formule suivante :



et en faisant ainsi une base secondaire avec le radical

vinyle C_2H_5' . Je n'ai pu admettre cette formule, parce qu'il ressort des faits qui suivront que cette base est tertiaire.

Je rappelle ici que lors de la purification par distillation de l'oxéthène toluidine il se forme constamment une petite quantité d'eau accompagnée d'une petite quantité du corps supérieur fondant à 189-190°.

Voulant m'assurer que ce dernier dérive bien par déshydratation de l'oxéthène toluidine, j'ai chauffé cette base avec un réfrigérant ascendant et à l'ébullition pendant 2 à 3 heures, puis je l'ai distillée.

Il a passé d'abord passablement d'eau, puis la base non altérée, puis finalement le corps en question fondant à 189-190°.

Si nous considérons l'oxéthène toluidine comme une combinaison dans laquelle un hydrogène de la toluidine est remplacé par le groupe monoatomique $\begin{pmatrix} CH_2OH \\ CH_2 \end{pmatrix}'$ nous arrivons à la formule $\frac{CH_2OH}{CH_2NHC_7H_7}$, base secondaire.

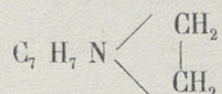
Si maintenant nous enlevons H_2O de cette base, on peut faire plusieurs suppositions sur la place où les hydrogènes seront pris.

Tout d'abord OH s'en va, cela est certain, puisqu'il n'y a qu'un oxygène, et que cet oxygène est lié à un hydrogène, il l'entraîne nécessairement avec lui; dès lors le

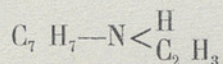
groupe $\frac{CH_2OH}{CH_2}$ est détruit et devient $\frac{CH_2}{||}$ éthylène et diatomique. L'oxhydryle ayant encore besoin d'un hy-

drogène pour donner de l'eau, ira-t-il le prendre à $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ || \\ \text{CH}_2 \end{array}$ ou au groupe NHC_7H_7 ?

Il est infiniment probable qu'il le prendra à ce dernier et l'azote ayant alors une atomicité de libre, l'échangera contre celle devenue libre du carbone lié précédemment à l'oxhydryle. Dès lors on aura le groupement :



Si, au contraire, nous supposons que cet H soit pris au groupe $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ || \\ \text{CH}_2 \end{array}$, nous arrivons à la formule constitutionnelle suivante :



Autrement dit, ce corps est la tollyle-éthylène amine ou il est la vinyltoluidine; c'est ou bien une base tertiaire ou bien une base secondaire.

En outre, ce peut être aussi une base diamine ou triamine, lesquelles peuvent répondre aussi à la formule brute $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}$.

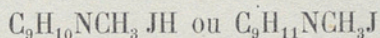
Pour résoudre cette question, j'ai fait réagir un excès de iodure de méthyle sur ce composé et j'ai chauffé deux jours à 100°.

La masse ne s'échauffe que faiblement par le contact

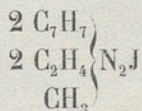
du iodure et ne s'y dissout pas. On chasse l'excès de CH_3J par la chaleur; ce qui reste est coloré en brun. Je reprends par l'alcool chaud et abandonne cette solution à l'évaporation spontanée. Au bout de deux à trois jours il se dépose de splendides cristaux rouges-noirs, d'un reflet métallique très-remarquable et groupés en mamelons. Ces cristaux sont tout à fait noirs par la lumière réfléchie, et ils sont rouges par la lumière transmise; réduits en poudre ils deviennent, chose curieuse, presque incolores, légèrement gris-roses.

Ce corps jouit probablement de propriétés optiques fort intéressantes.

Les dosages de C et d'H qu'il a fournis à l'analyse n'ont point conduits à la formule



c'est-à-dire au iodydrate de méthyle vinyltoluidine ou au iodure de méthyle-tolyle-éthylène ammonium, mais ces dosages ont conduit à la formule beaucoup plus complexe :



représentant la ditolyle-diéthylène diamine ayant fixé CH_3J .

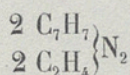
Analyse.

Subst. .1741 CO_2 .360; H_2O .1009

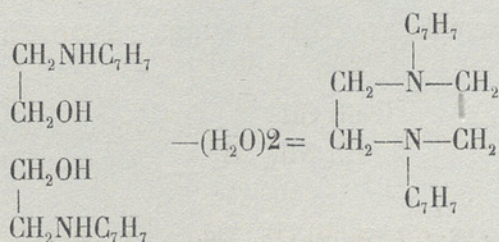
Trouvé	Calculé pour $C_{19}H_{25}N_2J$
C 56.22	56.41
H 6.93	6.43

A la vérité, je n'ai pas obtenu de dosage satisfaisant d'iode, ne possédant que peu de matière et ayant eu un accident dans le dosage de cet élément; néanmoins les dosages de C et d'H conduisent, me semble-t-il, avec assez de vraisemblance, à considérer ce corps comme un iodure quaternaire dérivé d'un diamine tertiaire. Cet iodure n'est pas attaqué par les alcalis, mais sous l'influence de Ag_2O humide il se décompose en donnant une base énergique et de l'iodure d'argent.

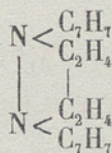
Donc, la vinyltoluidine de M. Wurtz, identique avec le corps par moi obtenu, fondant à 189-190°, ne serait point une base secondaire ni une monamine et, par conséquent, ne serait point la vinyltoluidine, mais bien une diamine tertiaire : la ditolyle d'éthylène diamine



En supposant deux molécules d'oxéthène toluidine se soudant ensemble avec élimination de $2H_2O$ l'on aura les deux formules suivantes :



à moins d'admettre que ce soit par les N que la liaison ait lieu :



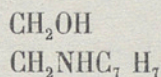
ce qui me paraît peu probable.

Je rappelle ici que M. W. Hofmann¹, en faisant réagir le bromure d'éthylène sur l'aniline, a obtenu un composé de la formule $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}$ qui, traité par le CH_3J a donné $\frac{\text{C}_8\text{H}_9\text{N}}{\text{C}_8\text{H}_9\text{N}} \text{CH}_3\text{J}$ homologue inférieur du iodure par moi obtenu.

Ces faits donnent encore plus de vraisemblance à l'existence de la ditolyle diéthylène diamine.

CONCLUSIONS

Il ressort de ce travail que lorsqu'une amine primaire se trouve en présence de l'oxyde d'éthylène, ce n'est pas une combinaison moléculaire qui se produit, mais c'est un véritable produit de substitution du glycol. La toluidine, par exemple, avec $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ donne naissance à



¹ *Ann. de chim. et phys.* (3) LIV, 206.

dans lequel (OH) du glycol se trouve remplacé par le radical monatomique $C_6H_4\overset{CH_3}{NH}$.

La base secondaire qui prend ainsi naissance possède donc encore un hydrogène remplaçable par des radicaux alcooliques, et le produit de cette substitution sera une base tertiaire; cette dernière est encore susceptible d'additionner des iodures alcooliques pour former des iodures quaternaires indécomposables par les alcalis.

En outre le produit de déshydratation de ces bases secondaires (au moins pour ce qui concerne l'oxéthène toluidine) n'est point une monamine, ni une amine secondaire, mais bien une diamine tertiaire.

Qu'il me soit permis, en terminant, de remercier M. le professeur Ladenburg pour les conseils toujours si éclairés et si obligeants qu'il m'a constamment donnés.

UNIVERSITÄTSLABORIUM.

Kiel, février 1874.
