

A

MONSIEUR VIOLLETTE,

Doyen et Professeur de Chimie
A la Faculté des Sciences de Lille.

N^o D'ORDRE :

4.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE LILLE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES,

Par E. DUVILLIER,

Préparateur de Chimie à la Faculté des Sciences de Lille.

1^{ro} THÈSE. — ÉTUDE SUR LES DÉRIVÉS DES ACIDES α -OXYBUTYRIQUE ET ISOXYVALÉRIQUE.

2^o THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 11 Novembre 1879 devant la Commission d'examen.

MM. VIOLLETTE, *Président.*

FORTHOMME, }
TERQUEM, } *Examineurs*

LILLE,
IMPRIMERIE L. DANIEL,
rue Nationale, 93.

ACADÉMIE DE DOUAI.

FACULTÉ DES SCIENCES DE LILLE.

MM.

DOYEN VIOLLETTE, professeur de chimie générale et appliquée.

PROFESSEUR HONORAIRE . HANRIOT.

PROFESSEURS. {
GOSSELET..... Géologie et Minéralogie.
TERQUEM Physique.
BOUSSINESQ. Mathématiques pures.
SOUILLART..... Mécanique.
GIARD..... Zoologie.
BERTRAND Botanique.

MAITRES DE CONFÉRENCES. {
CH. BARROIS..... Géologie.
X..... Mathématiques.

SECRÉTAIRE ROULLIER.

PREMIÈRE THÈSE.

ÉTUDE

SUR LES DÉRIVÉS DES ACIDES

α -OXYBUTYRIQUE & ISOXYVALÉRIQUE.

Les dérivés des acides glycolique et lactique ont été étudiés et décrits avec beaucoup de soin par un grand nombre de chimistes ; il n'en est pas de même des dérivés de l'acide oxybutyrique normal et de l'acide isooxyvalérique, dont l'étude présente de grandes lacunes. Je me suis efforcé de compléter l'étude des acides α — oxybutyrique et isooxyvalérique, en m'attachant principalement aux dérivés étherés, amidés et sulfurés de ces acides.

Dans ce qui va suivre, j'étudierai d'abord les dérivés de l'acide α — oxybutyrique, puis ensuite ceux de l'acide isooxyvalérique.

PREMIÈRE PARTIE.

DÉRIVÉS DE L'ACIDE α -OXYBUTYRIQUE.

ACIDE ÉTHYLOXYBUTYRIQUE NORMAL ET SES DÉRIVÉS.

Les dérivés étherés des acides glycolique et lactique ont été étudiés avec beaucoup de soin par un grand nombre de chimistes, parmi lesquels nous citerons MM. Wurtz, Friedel, Heintz, etc. Je me suis proposé de faire une étude semblable des dérivés étherés de l'acide oxybutyrique normal.

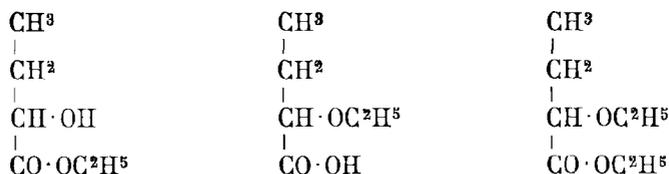
L'acide oxybutyrique normal a été obtenu par MM. Friedel et Machuca (1), en traitant l'acide bromobutyrique normal par l'oxyde d'argent humide; Naumann (2) a remplacé, dans la préparation de cet acide, l'oxyde d'argent par l'hydrate de baryte.

L'acide oxybutyrique étant un acide diatomique et monobasique peut, par conséquent, donner naissance à trois séries d'éthers, avec un même alcool, suivant que le radical alcoolique vient prendre la place de l'hydrogène acide, ou de l'hydrogène alcoolique, ou même se substitue à la fois à l'un et à l'autre de ces hydrogènes.

(1) Comptes rendus de l'Académie des sciences, t. LII, p. 1027. — 1861.

(2) Annalen der Chemie und Pharmacie, t. CXIX, p. 115. — 1861.

Par exemple avec l'alcool éthylique, l'acide oxybutyrique pourra donner naissance aux trois éthers suivants :

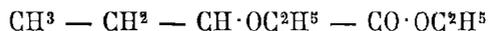


Oxybutyrate d'éthyle. Acide éthyloxybutyrique. Éthyloxybutyrate d'éthyle.

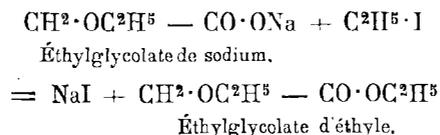
Ces formules indiquent suffisamment la différence de structure que présentent ces éthers, dont deux, l'oxybutyrate d'éthyle et l'acide éthyloxybutyrique, sont isomères.

Je vais décrire deux de ces éthers : l'éthyloxybutyrate d'éthyle et l'acide éthyloxybutyrique, ainsi que les sels de cet acide.

ETHYLOXYBUTYRATE D'ÉTHYLE.

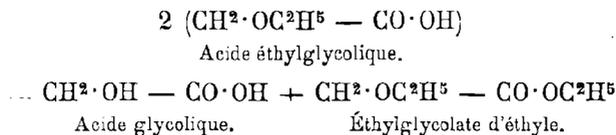


Deux homologues de cet éther, l'éthylglycolate d'éthyle et l'éthyllactate d'éthyle ont été obtenus. Heintz (1) a produit l'éthylglycolate d'éthyle en faisant réagir pendant quinze jours à 100° de l'iodure d'éthyle sur de l'éthylglycolate de sodium en solution alcoolique, chassant l'alcool par distillation, reprenant par l'éther, puis par l'eau, pour dissoudre l'iodure de sodium, et rectifiant. Cet éther prend naissance d'après l'équation suivante :

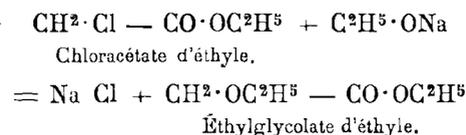


(1) Annalen der Chemie und Pharmacie, t. CXXIX, p. 27. — 1864

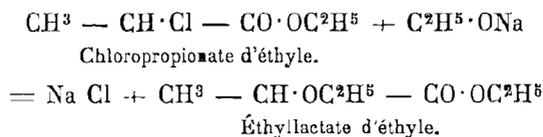
L'éthylglycolate d'éthyle se produit en petite quantité, dans la distillation de l'acide éthylglycolique. Heintz (1) a reconnu que cet acide se décompose partiellement à l'ébullition en acide glycolique et éthylglycolate d'éthyle d'après la formule suivante :



Henry (2) obtient plus facilement l'éthylglycolate d'éthyle en faisant réagir, au réfrigérant ascendant, l'éthylate de sodium en solution alcoolique, sur l'éther monochloracétique; distillant l'alcool, reprenant par l'eau, séchant et rectifiant. L'équation de la réaction est la suivante :



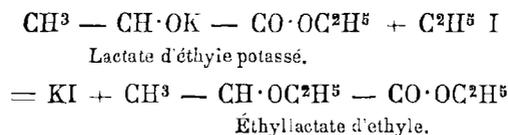
M. Wurtz (3) a obtenu l'éthyllactate d'éthyle en faisant réagir l'éthylate de sodium en solution alcoolique, sur l'éther chlorolactique; chauffant au réfrigérant à reflux, et distillant. La réaction est la suivante:



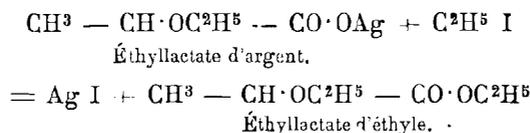
MM. Wurtz et Friedel (4) ont aussi obtenu l'éthyllactate d'éthyle, en faisant réagir l'iodure d'éthyle sur

(1) Poggendorff's Annalen, t. CXIV, p. 473. — 1861.
 (2) Deutsche chemische Gesellschaft, t. IV, p. 720. — 1871.
 (3) Annales de chimie et de physique, 3^e série, t. LIX, p. 169 — 1860
 (4) Annales de chimie et de physique, 3^e série, t. LXIII, p. 103. — 1861.

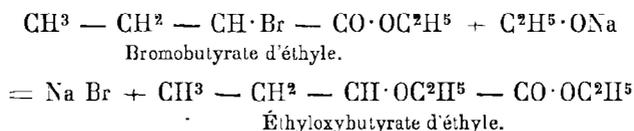
le lactate d'éthyle potassé, en présence de l'alcool, d'abord à la température ordinaire, puis en chauffant à 100°. L'équation de cette réaction est la suivante :



Enfin, Boutlerow (1) a aussi obtenu l'éthyllactate d'éthyle, en faisant réagir l'iodure d'éthyle sur l'éthyllactate d'argent. Cette réaction est exprimée par la formule suivante :



Pour obtenir l'éthyloxybutyrate d'éthyle, j'ai employé une méthode analogue à celle suivie par M. Wurtz, pour la préparation de l'éthyllactate d'éthyle. J'ai fait réagir le bromobutyrate d'éthyle normal sur l'éthylate de sodium, en solution alcoolique. L'équation de la réaction est la suivante :

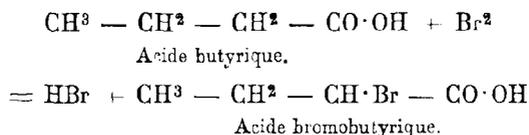


L'éther bromobutyrique employé pour ces recherches, a été obtenu comme il suit. On a préparé d'abord de l'acide bromobutyrique normal comme l'ont indiqué MM. Friedel et Machuca (2), en faisant réagir en tubes 5 à 6 heures, à une température comprise entre 110° et 125°, deux atomes de brome sur une molécule d'acide

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXVIII, p. 328. — 1861.

(2) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LII, p. 1027. — 1861.

butyrique normal, il se forme de l'acide bromhydrique et de l'acide bromobutyrique, comme l'indique la formule suivante :



Il est urgent de ne pas dépasser la température indiquée si l'on veut obtenir un produit pur, à peine jaunâtre; car, si on laisse la température s'élever trop fortement, le produit brunit en s'altérant, il y a formation de charbon et d'acide succinique, ce qu'ont montré MM. Friedel et Machuca.

Après refroidissement, on ouvre les tubes et on reçoit leur contenu, formé d'acide bromobutyrique et d'acide bromhydrique, dans de l'alcool absolu en poids égal à celui de ces acides; on évite ainsi, autant qu'il est possible, les vapeurs d'acide bromhydrique, en même temps que l'on recueille la majeure partie de l'acide bromhydrique formé. La solution alcoolique des acides bromobutyrique normal et bromhydrique est éthérifiée en la chauffant pendant trois à quatre jours en tubes à 100°. Je préfère éthérifier l'acide bromobutyrique comme je viens de l'indiquer au lieu de l'éthérifier comme l'a fait M. Cahours(1), en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique dans la solution alcoolique de l'acide bromobutyrique brut; car, en opérant en tubes, on éthérifie en même temps l'acide bromhydrique, ce qui fournit, en outre, une grande quantité de bromure d'éthyle que l'on peut utiliser avantageusement pour la préparation de l'éthylamine.

Lorsque l'éthérification est terminée, le contenu des tubes est additionné d'eau; les éthers sont lavés avec une solution faible de potasse, desséchés et rectifiés. On

(1) Comptes rendus de l'Académie des sciences, t LIV, p. 177. — 1862

recueille d'abord le bromure d'éthyle qui bout à 40°, puis on sépare entre 40° et 175° un mélange de bromure d'éthyle, de butyrate d'éthyle en petite quantité et de bromobutyrate d'éthyle ; ce qui passe entre 175° et 185° est du bromobutyrate d'éthyle normal.

Quant aux liqueurs provenant du lavage de l'éther bromobutyrique, elles peuvent, après séparation du bromure de potassium, servir très-avantageusement à préparer l'acide oxybutyrique, comme je m'en suis assuré. Il suffit pour cela de neutraliser exactement l'excès de potasse qu'elles renferment, par de l'acide sulfurique faible, puis d'ajouter une quantité convenable de sulfate de zinc. L'oxybutyrate de zinc peu soluble se dépose, on le purifie en l'épuisant par l'alcool bouillant dans lequel il est presque insoluble. A l'aide de ce sel on obtient facilement l'acide α -oxybutyrique.

Pour obtenir l'éthyloxybutyrate d'éthyle normal, on fait réagir le bromobutyrate d'éthyle normal, obtenu comme il a été dit plus haut, sur de l'éthylate de sodium en solution alcoolique. A cet effet, on introduit 100 gr. de sodium dans environ un litre d'alcool absolu, renfermé dans un ballon communiquant avec un appareil à reflux ; le métal se dissout d'abord rapidement ; on achève de le dissoudre à l'aide d'une douce chaleur. Après refroidissement, on ajoute, par petites portions, 780 gr. de bromobutyrate d'éthyle. Il se produit immédiatement un précipité de bromure de sodium ; ce sel étant peu soluble dans l'alcool absolu. En même temps, la liqueur s'échauffe fortement et entre d'elle-même en ébullition. Après avoir introduit tout le bromobutyrate d'éthyle, on termine la réaction en chauffant le mélange pendant 8 heures environ, au bain-marie, en faisant refluer les vapeurs dans le ballon. On distille au bain-marie afin de chasser l'alcool, et après refroidissement, on ajoute de l'eau qui dissout le bromure de sodium et sépare un liquide qui se rassemble à la partie supérieure. Ce

liquide pesait 620 gr., la théorie demande 640 gr.; on le dessèche et on le rectifie. L'ébullition se maintient d'abord entre 80° et 85°, puis la température s'élève rapidement jusqu'à 165° et monte lentement jusqu'à 173°. Par une nouvelle rectification du produit distillant entre 165° et 173°, on obtient 460 gr. d'un corps passant entre 166° et 170°, ce qui est un rendement satisfaisant.

On obtient ainsi un liquide plus léger que l'eau, ayant pour densité à 19° 0,9304, très-mobile, peu soluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther. Il possède une odeur agréable, peu forte. Sa saveur est d'abord brûlante, puis elle devient assez semblable à celle du camphre, et finalement elle est agréablement aromatique; cette saveur persiste assez longtemps. Cet éther brûle avec une flamme éclairante un peu bleue.

Soumis à l'analyse, cet éther a donné les résultats suivants :

I. 0,387 gr. ont fourni 0,359 gr. d'eau et 0,844 gr. d'acide carbonique.

II. 0,252 gr. ont donné 0,233 gr. d'eau et 0,549 gr. d'acide carbonique.

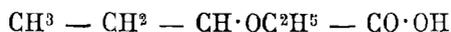
III. 0,287 gr. ont fourni 0,259 gr. d'eau et 0,625 gr. d'acide carbonique.

IV. Enfin, 0,3585 gr. ont fourni 0,7875 gr. d'acide carbonique et 0,331 gr. d'eau; la matière employée dans cette analyse provenait d'une préparation d'éthyloxybutyrate d'éthyle, effectuée sur une quantité de matière plus considérable.

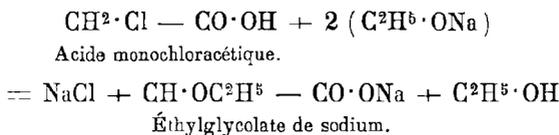
	Calculé	Trouvé.			
		I	II	III	IV
C ⁸	60,00	59,47	59,41	59,39	59,91
H ¹⁶	10,00	10,30	10,04	10,01	10,22
O ³	30,00				
	100,00				

Ces nombres ne peuvent laisser aucun doute sur la nature de l'éther obtenu.

ACIDE ETHYLOXYBUTYRIQUE.



On connaît plusieurs homologues de l'acide éthyloxybutyrique. Heintz (1) a obtenu les acides méthylglycolique (méthoxacétique de Heintz), éthylglycolique (éthoxacétique), amyglycolique (amoxacétique) et phénylglycolique (phénoxacétique), en traitant par l'acide monochloracétique, le méthylate, l'éthylate, l'amylate et le phénylate de sodium; par exemple, avec l'éthylate de sodium, il se forme du chlorure de sodium, de l'éthylglycolate de sodium et de l'alcool comme l'indique l'équation suivante :



Le chlorure de sodium se sépare par des traitements à l'alcool fort. Pour obtenir l'acide pur, Heintz transforme l'éthylglycolate de soude en éthylglycolate de zinc, à l'aide du sulfate de zinc; reprend par l'alcool qui dissout l'éthylglycolate de zinc et laisse insoluble les sulfates de ces métaux; enfin, il décompose l'éthylglycolate de zinc par l'hydrogène sulfuré.

M. Wurtz (2) a aussi obtenu un homologue de l'acide éthyloxybutyrique en saponifiant l'éthyllactate d'éthyle par la potasse, traitant l'éthyllactate de potasse formé par une quantité convenable d'acide sulfurique faible, reprenant par l'alcool et formant l'éthyllactate de chaux

(1) Poggendorff's Annalen, t. CIX, p. 305, 331, 338, 489. — 1860.

(2) Annales de chimie et de physique, 3^e série, t. LIX, p. 169. — 1860

qui cristallise en mamelons d'où il est facile de retirer l'acide éthyllactique.

Hell et Lauber (1), en produisant l'acide crotonique par l'action de la potasse alcoolique sur l'acide bromobutyrique normal, ont observé qu'il se produisait, en outre, en très-faible quantité, un acide de consistance oléagineuse qu'ils supposent être l'acide éthyloxybutyrique normal.

J'ai suivi en partie la méthode de M. Wurtz pour obtenir l'acide éthyloxybutyrique. Pour cela, on introduit dans un ballon en communication avec un appareil à reflux volumes égaux d'éthyloxybutyrate d'éthyle, d'alcool à 94°, et de potasse caustique à 40° en solution aqueuse, puis on maintient le mélange à l'ébullition cinq à six heures. La saponification terminée, on évapore au bain-marie pour chasser l'alcool, puis on ajoute un peu d'eau, on neutralise exactement la potasse en excès par de l'acide sulfurique faible, on évapore fortement au bain-marie et on ajoute au résidu plusieurs fois son volume d'alcool fort, pour en séparer le sulfate de potasse. Après 24 heures de repos, on filtre, on distille l'alcool, puis finalement on évapore à sec et on reprend le résidu par l'alcool absolu bouillant; après 24 heures de repos, on filtre pour séparer les dernières traces de sulfate de potasse. La solution alcoolique est distillée : par le refroidissement, le résidu se prend en une masse molle comme du miel qui, sous le microscope, se montre formée de très-fines aiguilles réunies en rameaux et nageant dans leur eau-mère. Ce sel est très déliquescent, très-soluble dans l'eau et l'alcool. Il peut être porté à 150° sans subir d'altération et sans fondre. Ce sel est l'éthyloxybutyrate de potasse.

L'éthyloxybutyrate de potasse, ainsi obtenu, après dissolution dans l'eau est additionné de deux fois son poids

(1) Deutsche chemische Gesellschaft, t. VII, p. 564. — 1874.

de sulfate de zinc cristallisé préalablement dissous. La liqueur reste claire. En évaporant au bain-marie, on voit bientôt apparaître une huile plus lourde que l'eau qui augmente à mesure que la concentration s'effectue. Lorsque le tout est réduit à un petit volume, on traite la masse par l'alcool bouillant qui laisse les sulfates de potasse et de zinc insolubles. La solution alcoolique est évaporée jusqu'à sec et la masse reprise de nouveau par l'alcool absolu bouillant.

Pour s'assurer de la pureté du sel de zinc, on évapora à sec une petite quantité de cette solution alcoolique et on l'incinéra; comme la cendre était un peu alcaline, la dissolution dans l'alcool de l'éthyloxyburate de zinc fut de nouveau distillée, reprise par l'eau, additionnée de sulfate de zinc environ la dixième partie du sulfate de zinc employé primitivement, évaporée et reprise par l'alcool comme il a été dit plus haut.

Après distillation de l'alcool et dessiccation à 100°, on obtient une masse solide poisseuse légèrement ambrée, ayant un aspect résineux et attirant l'humidité de l'air. Ce corps est de l'éthyloxybutyrate de zinc.

A l'aide de l'éthyloxybutyrate de zinc, il est facile d'obtenir l'acide éthyloxybutyrique normal à l'état de liberté. Pour cela, il suffit de traiter par un courant d'hydrogène sulfuré une solution aqueuse d'éthyloxybutyrate de zinc, d'évaporer lentement la liqueur au bain-marie pour chasser l'hydrogène sulfuré, d'agiter avec de l'éther, de distiller au bain-marie pour chasser l'éther et d'abandonner le résidu quelques jours dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique.

On obtient ainsi un liquide un peu huileux, plus lourd que l'eau, possédant une très-faible odeur, et ayant une saveur faiblement acide. Cet acide est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Soumis à l'analyse, il a fourni les résultats suivants :

I. 0,283 gr. de cet acide après dessiccation dans le

vide, ont fourni par la combustion avec de l'oxyde de cuivre 0,564 gr. d'acide carbonique et 0,252 gr. d'eau.

II. 0,290 gr. ont fourni dans les mêmes conditions 0,578 gr. d'acide carbonique et 0,257 gr. d'eau.

Ces nombres conduisent à la composition de l'acide éthyloxybutyrique.

	Calculé.	Trouvé.	
		I	II
C ⁶	54,54	54,35	54,36
H ¹²	10,00	9,89	9,84
O ³	35,46		
	100,00		

A l'aide de l'acide éthyloxybutyrique et de la baryte, on forme l'éthyloxybutyrate de cette base et à l'aide de ce sel, par double décomposition avec les sulfates, on obtient les autres éthyloxybutyrates.

ÉTHYLOXYBUTYRATE DE POTASSE.



La préparation et les propriétés de ce sel ont été indiquées plus haut. On peut aussi l'obtenir en traitant l'éthyloxybutyrate de baryte par le sulfate de potasse en quantité convenable ou en saturant exactement l'acide éthyloxybutyrique par le carbonate de potasse évaporant et reprenant par l'alcool.

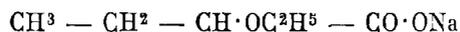
Soumis à l'analyse, ce sel a fourni les résultats suivants :

I. 1,600 gr. de ce sel séché à 150°, ont laissé par l'incinération 0,651 gr. de carbonate de potasse correspondant à 0,36837 de potassium.

II. 1,134 gr. ont fourni dans les mêmes conditions 0,465 gr. de carbonate de potasse correspondant à 0,26313 gr. de potassium.

		Trouvé.	
	Calculé.	I	II
K	22,98	23,02	23,20

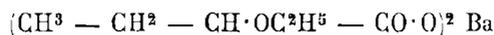
ÉTHYLOXYBUTYRATE DE SODIUM.



L'éthyloxybutyrate de sodium s'obtient, soit en neutralisant exactement l'acide éthyloxybutyrique libre par le carbonate de soude, soit en précipitant exactement l'éthyloxybutyrate de baryum par le sulfate de soude, soit en saponifiant l'éthyloxybutyrate d'éthyle par la soude en présence de l'alcool, neutralisant exactement l'excès de soude par l'acide sulfurique faible, évaporant à sec et reprenant par l'alcool.

L'éthyloxybutyrate de sodium est un sel incristallisable et déliquescent, très soluble dans l'eau, l'alcool et l'esprit de bois; il est cependant moins soluble dans l'alcool que l'éthyloxybutyrate de potassium.

ÉTHYLOXYBUTYRATE DE BARYUM.



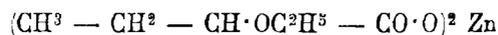
L'éthyloxybutyrate de baryum s'obtient le plus commodément en ajoutant un excès d'une solution de baryte caustique à de l'acide éthyloxybutyrique, enlevant l'excès de baryte par un courant d'acide carbonique, filtrant et évaporant. On obtient ainsi une masse dure, résineuse, cassante. Ce sel est incristallisable et déliquescent, il est soluble dans l'eau et l'alcool.

Soumis à l'analyse, il a fourni les résultats suivants :

0,654 gr. de ce sel séché à 110° ont fourni 0,327 gr. de carbonate de baryte correspondant à 0,2267 gr. de baryum, ce qui conduit à la composition de l'éthyloxybutyrate de baryte.

	Calculé.	Trouvé.
Ba	34,33	34,66

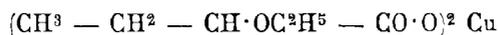
ÉTHYLOXYBUTYRATE DE ZINC.



La préparation de ce sel a été indiquée plus haut dans la préparation de l'acide éthyloxybutyrique.

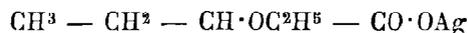
L'éthyloxybutyrate de zinc est un corps qui a l'aspect de la résine, il est incristallisable et soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

ÉTHYLOXYBUTYRATE CUIVRIQUE.



L'éthyloxybutyrate de cuivre a été préparé en décomposant une solution d'éthyloxybutyrate de baryum par une solution de sulfate de cuivre en léger excès, filtrant, évaporant à sec et reprenant par l'alcool; on évapore ensuite l'alcool et on termine l'évaporation dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique; on obtient une masse visqueuse d'un vert très-foncé. Ce sel est peu soluble dans l'eau, mais il est surtout soluble dans l'alcool et dans l'éther.

ÉTHYLOXYBUTYRATE D'ARGENT.



L'éthyloxybutyrate de potassium en solution moyennement concentrée, donne avec le nitrate d'argent un

précipité blanc volumineux d'éthyloxybutyrate d'argent. Pour obtenir ce sel cristallisé, on précipite une solution concentrée d'éthyloxybutyrate de potassium ou de sodium, par une solution de nitrate d'argent en léger excès, on recueille le précipité sur un filtre, on le lave avec une petite quantité d'eau froide, on le dissout rapidement dans une quantité convenable d'eau bouillante et on abandonne la solution dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, à l'abri de la lumière. L'éthyloxybutyrate d'argent se dépose sous la forme de petits mamelons rayonnés; par une nouvelle cristallisation dans les mêmes conditions, on l'obtient parfaitement pur. L'éthyloxybutyrate d'argent brunit très-rapidement à la lumière, il ne contient pas d'eau de cristallisation. Les solutions de ce sel ne peuvent être évaporées que dans le vide et à l'abri de la lumière, car même au bain-marie, elles éprouvent une forte décomposition. Cependant, ce sel peut être dissous rapidement dans l'eau bouillante, en n'éprouvant qu'une très-faible décomposition.

Soumis à l'analyse, ce sel a fourni les résultats suivants :

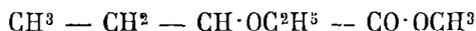
I. 0,281 gr. de ce sel ont fourni 0,128 gr. d'argent.

II. 0,268 gr. ont fourni 0,2925 gr. d'acide carbonique et 0,118 gr. d'eau.

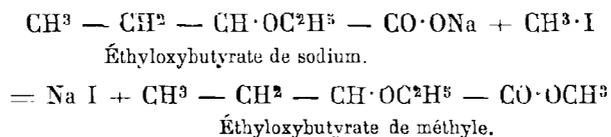
Ces nombres conduisent à la composition de l'éthyloxybutyrate d'argent.

		Trouvé.	
	Calculé.	I	II
C ⁶	30,14		29,77
H ¹⁴	4,60		4,89
Ag	45,18	45,55	
O ³	20,08		
	<hr/>		
	100,00		

ÉTHYLOXYBUTYRATE DE METHYLE.



Pour obtenir l'éthyloxybutyrate de méthyle, on a suivi la méthode employée par Heintz (1) pour obtenir l'éthylglycolate d'éthyle (éthoxacétate d'éthyle) et, par Siemens (2) pour obtenir l'amylglycolate d'éthyle (amoxacétate d'éthyle) et l'éthylglycolate d'amyle (éthoxacétate d'amyle); cette méthode consiste à traiter à 100° en vase clos une solution alcoolique du sel de sodium de l'acide dont on veut obtenir l'éther par l'iodure de l'alcool dont on veut produire l'éther. A cet effet on a chauffé en vase clos pendant 10 jours à 100° une solution concentrée d'éthyloxybutyrate de sodium dans l'esprit de bois sec renfermant 90 grammes de ce sel avec 70 grammes d'iodure de méthyle de manière à employer un excès d'éthyloxybutyrate de sodium. Il se forme de l'iodure de sodium et de l'éthyloxybutyrate de méthyle comme l'indique la formule suivante :



Après refroidissement on distille au bain-marie pour se débarrasser de la majeure partie de l'esprit de bois; le résidu formé d'iodure de sodium et d'éthyloxybutyrate de méthyle est agité avec de l'eau; l'iodure de sodium se dissout et l'éthyloxybutyrate de méthyle se rassemble à la surface du liquide, on le sépare, on le lave à l'eau, on le sèche sur carbonate de potasse et on le distille après l'avoir

(1) Annalen der Chemie und Pharmacie, t. CXXIX, p. 27. — 1864.

(2) Siemens. Ueber die Amoxacetsaure in ihr Verbindungen. Göttingen 1864. Poggendorff's Annalen, t. CXIV, p. 446 — 1861.

abandonné pendant quelques jours dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique pour lui enlever les dernières traces d'esprit de bois qu'il pouvait renfermer encore. Dans cette opération on s'est servi d'une solution d'éthyloxybutyrate de sodium dans l'esprit de bois et non dans l'alcool ordinaire afin d'empêcher la formation d'éthyloxybutyrate d'éthyle.

Soumis à l'analyse, cet éther a fourni les résultats suivants :

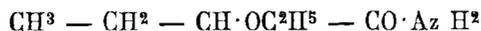
0,462 grammes de cet éther ont produit par la combustion 0,4005 grammes d'eau et 0,976 grammes d'acide carbonique.

Ces nombres conduisent à la composition de l'éthyloxybutyrate de méthyle.

	Calculé.	Trouvé.
C ⁷	57,53	57,61
H ¹⁴	9,59	9,63
O ³	32,88	
	100,00	

L'éthyloxybutyrate de méthyle constitue un liquide mobile incolore, moins lourd que l'eau ; il est soluble en toutes proportions dans l'esprit de bois, l'alcool et l'éther. Il possède une odeur agréable et une saveur brûlante. Il bout entre 156° et 158°.

ÉTHYLOXYBUTYRAMIDE.



On connaît plusieurs homologues de l'éthyloxybutyramide. Heintz (1) a obtenu l'éthylglycolamide (éthoxacétamide de Heintz), en traitant à froid l'éthylglycolate

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXIX, p. 27. — 1864.

d'éthyle (éthoxacétate d'éthyle), par un excès d'ammoniaque aqueuse, contenant un peu d'alcool. En laissant la liqueur claire s'évaporer spontanément au-dessus de l'acide sulfurique, il se forme des cristaux d'éthylglycolamide, qui est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

M. Wurtz (1), soit en abandonnant à froid pendant plusieurs jours de l'éthyllactate d'éthyle avec de l'ammoniaque, soit en chauffant, en vase clos à 100°, de l'éthyllactate d'éthyle avec une solution alcoolique d'ammoniaque, a obtenu dans les deux cas des cristaux d'éthyllactamide, corps soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Pour obtenir l'éthyloxybutyramide, on chauffe, en tubes fermés à 100°, pendant trois jours, de l'éthyloxybutyrate d'éthyle avec trois fois son volume d'une solution alcoolique concentrée d'ammoniaque. Après refroidissement, on abandonne le produit de la réaction dans le vide, au-dessus de l'acide sulfurique, jusqu'à ce qu'il se trouve réduit à un petit volume; puis on traite par l'eau, qui en sépare quelques gouttes huileuses, et on abandonne la solution aqueuse dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique. Il se dépose des lamelles cristallines transparentes ayant plusieurs millimètres de côtés. Ces cristaux, par une nouvelle cristallisation dans les mêmes conditions, furent séparés d'une autre substance qui s'était déposée en petits grains mamelonnés en même temps que les lamelles dans la première cristallisation. Le corps en mamelons se trouvait en trop faible quantité pour pouvoir être examiné. Le corps cristallisé en lamelles après dessiccation dans le vide a fourni à l'analyse les résultats suivants :

I. 0,281 gr. ont donné, par la combustion avec l'oxyde de cuivre, 0,561 gr. d'acide carbonique et 0,265 gr. d'eau.

(1) Annales de chimie et de physique, 3^e série, t. LIX, p. 161. — 1860.

II. 0,308 gr. ont fourni 30^{cc} d'azote à la température de 22° et sous la pression de 759^{mm}.

Ces nombres conduisent à la composition de l'éthyloxybutyramide.

		Trouve.	
	Calculé.	I	II
C ⁶	54,96	54,44	
H ¹³	9,92	10,47	
Az	10,69		11,00
O ²	24,43		
	<hr/>		
	100,00		

L'éthyloxybutyramide est une substance soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Cette substance s'obtient le plus facilement cristallisée en belles lamelles par l'évaporation spontanée de sa solution dans l'eau. L'éthyloxybutyramide ne peut être séchée que dans le vide, car, chauffée à 100° à l'étuve, elle se volatilise complètement, en répandant d'épaisses vapeurs. Lorsqu'on la chauffe, elle fond entre 68° et 69° en donnant naissance à un liquide incolore, qui se solidifie, de nouveau, par refroidissement, en une masse blanche cristalline, caractère que possède également l'éthyllactamide. Chauffée plus fortement dans un tube, l'éthyloxybutyramide entre en ébullition, se sublime en s'altérant partiellement et développe une odeur forte. Enfin, chauffée légèrement avec une solution de potasse, elle dégage immédiatement de l'ammoniaque. On voit, d'après tous ces caractères, que l'éthyloxybutyramide offre les plus grandes analogies avec ses homologues, l'éthylglycolamide et l'éthyllactamide.

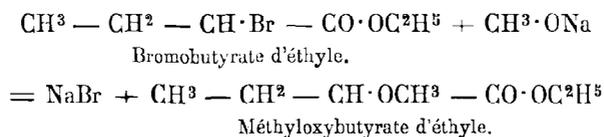
ACIDE MÉTHYLOXYBUTYRIQUE ET SES DÉRIVÉS.

Après avoir obtenu et étudié l'acide éthyloxybutyrique, j'ai été conduit à entreprendre l'étude de l'acide méthyloxybutyrique normal. J'ai donc été conduit à préparer un des éthers de l'acide méthyloxybutyrique, afin de pouvoir obtenir l'acide méthyloxybutyrique. Comme j'avais à ma disposition une certaine quantité de bromobutyrate d'éthyle, j'ai cherché à obtenir le méthyloxybutyrate d'éthyle. Je vais décrire la préparation de cet éther.

MÉTHYLOXYBUTYRATE D'ÉTHYLE.



Pour obtenir le méthyloxybutyrate d'éthyle, on fait réagir le bromobutyrate d'éthyle sur le méthylate de sodium; il se forme du bromure de sodium et du méthyloxybutyrate d'éthyle, comme l'indique l'équation suivante :



Pour cela on introduit par petites portions 37 grammes de sodium dans 370 grammes d'esprit de bois sec contenu dans un ballon en communication avec un appareil à reflux; le sodium se dissout d'abord rapidement, puis on chauffe légèrement au bain-marie pour achever la dissolution du métal. Après refroidissement, on ajoute lentement 290 grammes de bromobutyrate d'éthyle. Il se produit immédiatement un précipité de bromure de

sodium, lequel est très peu soluble dans l'esprit de bois ; en même temps, la liqueur s'échauffe fortement et entre d'elle-même en ébullition ; l'action calmée, on chauffe pendant 8 à 10 heures au bain-marie, afin de terminer la réaction. On distille ensuite au bain-marie pour séparer la majeure partie de l'esprit de bois ; puis, après refroidissement, le résidu formant une masse pâteuse est traité par l'eau pour dissoudre le bromure de sodium et en séparer l'éther formé. Cet éther se rassemble à la partie supérieure du liquide ; on l'en sépare, on le lave à l'eau à plusieurs reprises, on le sèche sur chlorure de calcium et on le distille. La température s'élève rapidement et la majeure partie du produit passe entre 140° et 160° . Ce produit soumis à de nouvelles rectifications distille en majeure partie entre 145° et 155° sans présenter un point d'ébullition fixe.

On obtient ainsi un liquide plus léger que l'eau, mobile, à peine soluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool, l'éther et l'esprit de bois. Il possède une odeur qui n'est pas désagréable. Il brûle facilement avec une flamme éclairante un peu bleue.

Soumis à l'analyse, ce corps a fourni les résultats suivants :

I. 0,370 grammes de cet éther par la combustion ont donné 0,751 grammes d'acide carbonique et 0,3415 grammes d'eau.

II. 0,3955 grammes ont fourni dans les mêmes conditions 0,803 grammes d'acide carbonique et 0,3415 grammes d'eau.

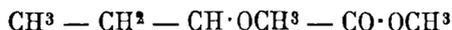
III. 0,407 grammes ont fourni 0,827 grammes d'acide carbonique et 0,3575 grammes d'eau.

IV. 0,355 grammes ont fourni 0,7215 grammes d'acide carbonique et 0,312 d'eau.

Ces nombres conduisent la composition suivante :

	Calculé.	Trouvé.			
		I	II	III	IV
C ⁷	57,53	55,36	55,37	55,42	55,44
H ¹⁴	9,59	9,75	9,59	9,75	9,79
O ³	32,88				
	<hr/> 100,00				

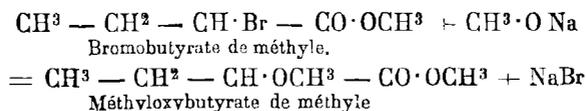
Ces analyses montrent que le corps obtenu en traitant le méthylate de sodium par le bromobutyrate d'éthyle, n'est pas du méthyloxybutyrate d'éthyle pur ; mais les nombres trouvés montrent que l'éther obtenu a une composition intermédiaire entre celle du méthyloxybutyrate d'éthyle et celle du méthyloxybutyrate de méthyle, dont la formule est



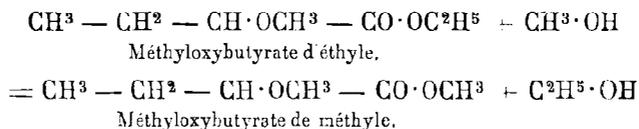
C'est ce qui résulte de l'inspection du tableau suivant :

Calculé.	Trouvé.				Calculé.	
	I	II	III	IV		
C ⁷ H ¹⁴ O ³					C ⁶ H ¹² O ³	
C	57,53	55,36	55,37	55,42	55,44	54,54
H	9,59	9,75	9,59	9,75	9,79	10,00
O	32,88					35,46
	<hr/> 100,00					<hr/> 100,00

D'après ces nombres, on voit que c'est le méthyloxybutyrate de méthyle qui doit dominer dans le produit obtenu ; or le méthyloxybutyrate de méthyle devrait se produire en faisant réagir sur le méthylate de sodium le bromobutyrate de méthyle, comme l'indique la formule suivante :



mais ce n'est pas ici le cas, puisqu'on a fait réagir sur le méthylate de sodium le bromobutyrate d'éthyle. Mais on peut se rendre compte de la formation du méthyloxybutyrate de méthyle dans la préparation du méthyloxybutyrate d'éthyle, si l'on réfléchit à ce que la réaction du bromobutyrate d'éthyle sur le méthylate de sodium s'est produite en présence d'un grand excès d'esprit de bois; or cet esprit de bois en excès a dû réagir sur le méthyloxybutyrate d'éthyle formé, pour donner naissance à du méthyloxybutyrate de méthyle et à de l'alcool éthylique, comme l'indique la formule suivante :



Cette réaction serait due à une action de masse et comme l'esprit de bois se trouvait en grand excès, puisque le méthylate de sodium était en solution dans l'esprit de bois, le méthyloxybutyrate de méthyle doit dominer dans le mélange, ce qui est conforme aux nombres trouvés par l'analyse.

Cette décomposition d'un éther par un alcool n'est pas un fait isolé; on sait depuis les travaux de MM. Friedel et Crafts (1), qu'un alcool peut réagir sur un éther composé d'alcool différent, en formant un éther de l'alcool réagissant et en donnant naissance à l'alcool de l'éther sur lequel réagit l'alcool. En outre, cette action est due à une action de masse. En effet, MM. Friedel et Crafts, dans le mémoire cité plus haut, ont montré qu'en distillant à plusieurs reprises, ou mieux en chauffant en tubes de l'alcool amylique avec de l'éther silicique, il se formait une notable quantité d'alcool éthylique avec production de silicate d'amyle. Il en est de même pour l'acétate

(1) Répertoire de chimie pure t. V, p. 597. — 1863 et Bulletin de la Société chimique de Paris, t. II, p. 100 — 1864.

d'éthyle et l'alcool amylique Ils ont démontré en outre l'action de masse en faisant réagir d'une part l'alcool éthylique sur l'iodure d'amylic, et d'autre part, l'alcool amylique sur l'iodure d'éthyle.

MM. Friedel et de Crafts sont arrivés à découvrir l'action des alcools sur les éthers, en cherchant à obtenir l'éther silicique mixte triéthylmonoamylique en faisant réagir l'alcool amylique sur la monochlorhydrin triéthylsilicique. Ils observèrent la formation d'un corps bouillant à une température plus élevée, et plus riche en carbone que le corps cherché. Ils ont alors admis que l'alcool amylique avait pu réagir sur l'éther formé, et que le groupe amylic avait dû prendre la place d'une partie de l'éthyle. C'est après cette observation qu'ils ont étudié l'action des alcools sur les éthers.

Les conditions dans lesquelles on a fait réagir le bromobutyrate d'éthyle sur le méthylate de sodium dissous dans l'esprit de bois, sont analogues aux conditions dans lesquelles se sont trouvés MM. Friedel et Crafts en faisant réagir l'alcool amylique sur la chlorhydrine triéthylsilicique. On peut donc admettre, comme ces chimistes l'ont fait pour l'éther silicique triéthylmonoamylique, que le méthyloxybutyrate d'éthyle, produit par l'action du bromobutyrate d'éthyle sur le méthylate de sodium en solution dans l'esprit de bois, a été en partie décomposé par l'esprit de bois en excès, en donnant naissance à du méthyloxybutyrate de méthyle et à de l'alcool éthylique.

S'il en est réellement ainsi en saponifiant l'éther obtenu, on devra obtenir de l'acide méthyloxybutyrique, c'est en effet ce que démontre l'expérience suivante.

Pour vérifier cette hypothèse 25 grammes de l'éther obtenu furent additionnés de 25 cc. de potasse concentrée, et de 25 cc. d'alcool ordinaire, puis soumis à l'ébullition pendant 8 à 10 heures dans un appareil à reflux. La saponification terminée, la liqueur fut étendue

d'eau évaporée pour chasser l'alcool, neutralisée exactement par l'acide sulfurique faible pour enlever la potasse en excès, évaporée à sec et le résidu repris par l'alcool bouillant. La solution alcoolique fut évaporée pour chasser l'alcool, puis additionnée de 50 grammes de sulfate de zinc cristallisé dissous dans l'eau et le mélange évaporé fortement. Par l'évaporation il se déposa du sulfate de potasse et il se produisit un corps visqueux. En reprenant par l'alcool ordinaire bouillant, le corps visqueux fut dissous et les sulfates restèrent insolubles. La liqueur alcoolique fut distillée, le résidu repris par l'eau, la solution additionnée de 10 grammes de sulfate de zinc, puis évaporée à sec et la masse reprise par l'alcool absolu qui ne dissout que le sel organique. (Cette seconde addition de sulfate de zinc a pour but de transformer en sel de zinc le sel organique de potassium, qui aurait pu avoir échappé dans le premier traitement par le sulfate de zinc). Par évaporation de l'alcool, on obtient un corps ayant un aspect résineux semblable à celui de l'éthoxybutyrate de zinc. Ce corps fut dissous dans l'eau, sa solution décomposée par l'hydrogène sulfuré et la liqueur, après séparation par le filtre du sulfure de zinc, fut agitée avec de l'éther, l'éther distillé et le résidu abandonné dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique.

Soumis à l'analyse, ce corps a donné les résultats suivants :

I. 0,426 grammes de ce corps séché dans le vide fournirent 0,346 grammes d'eau et 0,789 grammes d'acide carbonique.

II. 0,3765 grammes fournirent 0,302 grammes d'eau et 0,7035 grammes d'acide carbonique.

Ces nombres conduisent à la composition suivante :

	Calculé	Trouvé.	
		I	II
C ⁵	50,84	50,51	50,91
H ¹⁰	8,47	8,99	8,91
O ³	40,69		
	100,00		

On voit d'après ces résultats que la composition trouvée pour l'acide obtenu, concorde parfaitement avec celle de l'acide méthyloxybutyrique. Par conséquent, l'hypothèse que j'ai émise dans ce qui précède, sur la nature du produit éthéré, obtenu en faisant réagir le bromobutyrate d'éthyle sur le méthylate de sodium en dissolution dans l'esprit de bois, se trouve complètement justifiée puisqu'en saponifiant les éthers qui prennent naissance dans ces conditions, ils fournissent de l'acide méthyloxybutyrique.

J'indiquerai plus loin le mode de préparation à l'état de pureté des éthers éthylique et méthylique, de l'acide méthyloxybutyrique; je vais d'abord décrire ses principaux sels.

ACIDE MÉTHYLOXYBUTYRIQUE.

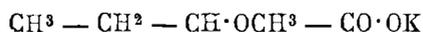


L'acide méthyloxybutyrique, dont la préparation et l'analyse ont été indiquées plus haut, constitue un liquide légèrement huileux, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, plus facilement soluble dans l'eau que l'acide éthyloxybutyrique, que j'ai décrit précédemment. Il a une forte réaction acide, une saveur légèrement acide et douce en même temps. Son odeur n'est pas désagréable, sans toutefois être agréable.

Avec l'acide méthyloxybutyrique pur, on peut facilement, à l'aide de la baryte, obtenir le méthyloxybutyrate

de cette base, et à l'aide de ce sel, obtenir, par double décomposition avec les sulfates, tous les méthyloxybutyrates.

MÉTHYLOXYBUTYRATE DE POTASSIUM.



Le méthyloxybutyrate de potassium s'obtient pur, en traitant une solution aqueuse de méthyloxybutyrate de baryum, par une solution de sulfate de potasse en léger excès, évaporant à sec et reprenant par l'alcool absolu, qui ne dissout que le méthyloxybutyrate de potassium. Ce sel est très soluble dans l'eau et l'alcool; il est incristallisable.

MÉTHYLOXYBUTYRATE DE SODIUM.



Le méthyloxybutyrate de sodium s'obtient en précipitant une solution aqueuse de méthyloxybutyrate de baryum par une solution de sulfate de sodium en léger excès, filtrant, évaporant à sec la liqueur filtrée et reprenant par l'alcool absolu, qui ne dissout que le méthyloxybutyrate de sodium.

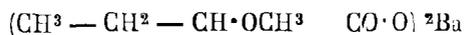
Le méthyloxybutyrate de sodium est un sel deliquescent, incristallisable, qui peut être séché à 150° sans s'altérer; après dessiccation à cette température, il forme une masse solide. Ce sel soumis à une température plus élevée, fond, noircit et se décompose, en laissant un abondant dépôt de charbon. Ce sel est moins soluble dans l'alcool que l'éthyloxybutyrate de potassium.

Soumis à l'analyse, après avoir été desséché à 150°, ce sel a fourni les résultats suivants :

0,559 grammes de ce sel laissèrent à l'incinération 0,216 grammes de carbonate de soude, ce qui donne

	Calculé.	Trouvé.
Na	16,42	16,76

MÉTHYLOXYBUTYRATE DE BARYUM.



Le méthyloxybutyrate de baryum s'obtient en ajoutant un léger excès d'une solution de baryte caustique à une solution aqueuse d'acide méthyloxybutyrique, enlevant l'excès de baryte par un courant d'acide carbonique, portant à l'ébullition, filtrant et évaporant au bain marie. On obtient un produit très visqueux presque solide. Séché à 120° il devient solide, en prenant un aspect gras comme de la cire. Ce sel est très soluble dans l'eau et l'alcool.

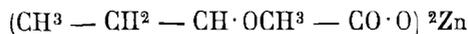
Soumis à l'analyse il a donné les résultats suivants :

1,1345 grammes de ce sel séché à 120° ont fourni 0,607 grammes de carbonate de baryte, ce qui conduit à la composition suivante :

	Calculé.	Trouvé
Ba	36,93	37,17

Le méthyloxybutyrate de baryte peut servir avantageusement à la préparation des méthyloxybutyrates.

MÉTHYLOXYBUTYRATE DE ZINC.



La préparation de ce sel a été indiquée plus haut ; il sert à préparer l'acide méthyloxybutyrique, mais on l'obtient beaucoup plus pur en précipitant une solution aqueuse de méthyloxybutyrate de baryum par le sulfate de zinc en quantité convenable, filtrant, évaporant à sec, reprenant par l'alcool absolu, qui ne dissout que le méthyloxybutyrate de zinc. La solution alcoolique fournit, après évaporation de l'alcool, un sel incristallisable ayant un

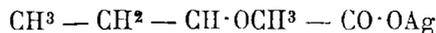
aspect résineux, transparent, un peu ambré, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Ce sel est plus soluble dans l'eau que l'éthyloxybutyrate de zinc.

Soumis à l'analyse, le méthyloxybutyrate de zinc a fourni les résultats suivants :

I. 0,5515 grammes de ce sel après dessiccation à 120° laissèrent à l'incinération 0,1515 grammes d'oxyde de zinc ce qui conduit à la composition du méthyloxybutyrate de zinc.

	Calculé.	Trouvé.
Zn	21,79	22,05

MÉTHYLOXYBUTYRATE D'ARGENT.



Une solution étendue de méthyloxybutyrate de sodium n'est pas troublée lorsqu'on y ajoute une solution de nitrate d'argent. Pour obtenir le méthyloxybutyrate d'argent, on ajoute à un excès de nitrate d'argent une solution étendue et froide de méthyloxybutyrate de sodium. Ce mélange ne peut être évaporé, même au bain-marie, sans subir une notable décomposition; mais évaporé lentement dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, et à l'abri de la lumière, il laisse déposer un sel mamelonné fortement coloré. Ce sel, purifié par des lavages, fut redissous rapidement dans l'eau bouillante et la solution mise à évaporer dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, et à l'abri de la lumière fournit cette fois un sel très peu coloré qui se présenta sous forme de petits grains mamelonnés. Ce sel est peu soluble dans l'eau, il présente les plus grandes analogies avec l'éthyloxybutyrate d'argent; il cristallise plus facilement que ce dernier et se dissout aussi un peu plus facilement.

Soumis à l'analyse, le méthyloxybutyrate d'argent a fourni les résultats suivants :

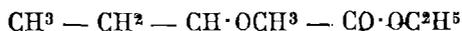
I. 0,415 grammes de ce sel desséché ont fourni 0,4075 grammes d'acide carbonique et 0,165 grammes d'eau.

II. 0,214 grammes de ce sel ont laissé à l'incinération 0,1025 grammes d'argent.

Ces nombres conduisent à la composition de l'éthyloxybutyrate d'argent.

	Calculé	Trouvé.	
		I	II
C ⁵	26,67	26,77	
H ⁹	4,00	4,41	
Ag	48,00		47,89
O ³	21,33		
	100,00		

MÉTHYLOXYBUTYRATE D'ÉTHYLE.

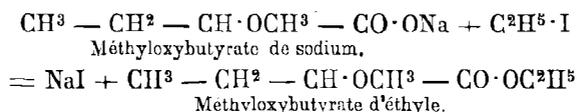


Dans ce qui précède, on a vu qu'en traitant le bromobutyrate d'éthyle par le méthylate de sodium en solution dans l'esprit de bois, on obtenait un mélange de méthyloxybutyrate d'éthyle et de méthyloxybutyrate de méthyle, à l'aide duquel on a pu obtenir par la saponification, de l'acide méthyloxybutyrique et des méthyloxybutyrates purs. Il était important d'obtenir à l'état de pureté ces deux éthers, c'est ce que j'ai entrepris.

Pour obtenir le méthyloxybutyrate d'éthyle pur, j'ai employé une méthode suivie par Heintz (1) pour obtenir l'éthylglycolate d'éthyle (éthoxacétate d'éthyle de Heintz),

.1) *Annalen der Chemie und Pharmacie.* t. CXXIX, p. 27. — 1864

et par Siemens (1) pour obtenir l'amyglycolate d'éthyle (amoxacétate d'éthyle) et l'éthylglycolate d'amyle (éthoxacétate d'amyle). Cette méthode consiste à traiter le sel de soude de l'acide dont on veut obtenir l'éther, par l'iodure de l'alcool dont on désire l'éther. A cet effet une solution alcoolique de méthyloxybutyrate de sodium pur fut additionnée d'iodure d'éthyle et chauffée en tubes à 100° pendant 15 jours. Il y a formation d'iodure de sodium et de méthyloxybutyrate d'éthyle, comme l'indique la formule suivante :



Seulement, on ne doit employer que les 4/5 environ de la quantité d'iodure d'éthyle indiquée par l'équation précédente. Après refroidissement, le contenu des tubes fut distillé de manière à chasser la plus grande partie de l'alcool, puis additionné d'eau ou mieux d'une solution de sulfate de soude, car cet éther est assez soluble dans l'eau contenant de l'alcool. L'éther se rassembla à la partie supérieure du liquide ; il fut séparé, séché sur chlorure de calcium et distillé.

Soumis à l'analyse, cet éther a donné les résultats suivants :

0,283 grammes ont fourni 0,5955 grammes d'acide carbonique et 0,250 grammes d'eau.

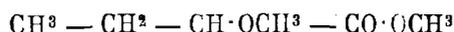
Ces nombres conduisent à la composition du méthyloxybutyrate d'éthyle.

	Calculé.	Trouvé.
C ⁷	57,53	57,38
H ¹⁴	9,59	9,81
O ³	32,88	
	<hr/>	
	100,00	

(1) Siemens Über die Amoxacetsaure in ihr Verbindungen Göttingen 1861. Poggendorff's Annalen, t. CXIV, p. 446. — 1861.

Le méthoxybutyrate d'éthyle est un liquide mobile, incolore, très peu soluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool et l'éther, il possède une odeur agréable et une saveur brulante. Cet éther est plus léger que l'eau. Il distille complètement entre 159° et 161°.

MÉTHYLOXYBUTYRATE DE MÉTHYLE.



Après avoir obtenu pur le méthoxybutyrate d'éthyle, il était désirable d'obtenir à l'état de pureté le méthoxybutyrate de méthyle. Pour cela deux méthodes se présentaient: l'une consistant à traiter le méthoxybutyrate de sodium par l'iodure de méthyle et l'autre consistant à traiter le bromobutyrate de méthyle par le méthylate de sodium. C'est cette dernière méthode que j'ai suivie.

A cet effet j'ai commencé par préparer le bromobutyrate de méthyle et comme cet éther n'a pas encore été décrit à ma connaissance, je vais indiquer brièvement sa préparation et ses propriétés.

Pour obtenir le bromobutyrate de méthyle on introduit dans 4 parties d'esprit de bois sec, 5 parties du produit brut de l'action du brôme sur l'acide bromobutyrique normal, formé d'acide bromobutyrique et d'acide bromhydrique; puis on porte le mélange à l'ébullition pendant 6 à 8 heures. Après refroidissement l'éther formé est précipité par l'eau, lavé avec une solution faible de potasse, séché sur carbonate de potasse et distillé. Pendant cette distillation cet éther subit une légère décomposition en devenant acide. On le lave de nouveau avec une solution faible de potasse, on le sèche et on le rectifie en ne recueillant que ce qui passe au-dessus de 165°. La majeure partie distille entre 165° et 172° sans presque

s'altérer, cependant vers la fin de la distillation il se produit une très petite quantité d'acide bromhydrique.

Cet éther soumis à l'analyse a fourni les résultats suivants :

I. 0,718 grammes de cet éther chauffé à 180° en tube avec de l'acide nitrique et du nitrate d'argent ont fourni 0,749 grammes de bromure d'argent.

II. 0,812 grammes traités dans les mêmes conditions ont fourni 0,849 de bromure d'argent.

III. 0,597 grammes brûlés avec du chromate de plomb ont fourni 0,279 grammes d'eau et 0,734 grammes d'acide carbonique.

Ces nombres conduisent à la composition du bromobutyrate de méthyle qui a pour formule

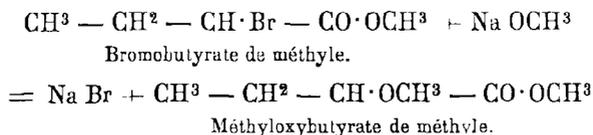


	Calculé.	Trouvé.		
		I	II	III
C ⁵	33,15			33,53
H ⁹	4,97			5,19
Br	44,20	44,39	44,49	
O ²	17,68			
	100,00			

Le bromobutyrate de méthyle constitue un liquide lourd, plus dense que l'eau. Il possède une odeur peu agréable. Ses vapeurs piquent fortement aux yeux. Il est insoluble dans l'eau mais soluble en toutes proportions dans l'esprit de bois, l'alcool et l'éther. C'est cet éther que j'ai employé pour la préparation du méthyloxybutyrate de méthyle.

Pour obtenir le méthyloxybutyrate de méthyle on traite

le bromobutyrate de méthyle par du méthylate de sodium en solution dans l'esprit de bois, il se forme du bromure de sodium et du méthyloxybutyrate de méthyle comme l'indique l'équation suivante :



A cet effet, dans un litre d'esprit de bois parfaitement sec renfermé dans un ballon on ajoute par petites portions 100 grammes de sodium et on termine la dissolution du métal en chauffant au bain-marie, le ballon se trouvant en communication avec un réfrigérant à reflux. On laisse refroidir, puis après refroidissement on ajoute lentement 750 grammes de bromobutyrate de méthyle, le ballon étant toujours en communication avec le réfrigérant à reflux. Il se fait une vive réaction et le mélange entre de lui-même en ébullition; on termine la réaction en maintenant pendant plusieurs heures l'ébullition à l'aide d'un bain-marie. On distille ensuite au bain-marie pour chasser l'esprit de bois: il reste une masse pâteuse formée de bromure de sodium et de méthyloxybutyrate de méthyle, cette masse après refroidissement est agitée avec de l'eau; le bromure de sodium se dissout et le méthyloxybutyrate de méthyle se rassemble à la partie supérieure du liquide, on le sépare, on le lave à l'eau, on le sèche sur carbonate de potasse et on le distille. Le méthyloxybutyrate de méthyle distille entre 145° et 155° mais la majeure partie distille entre 150° et 155°.

Soumis à l'analyse, cet éther a fourni les résultats suivants :

I. 0,426 grammes ont fourni par la combustion avec l'oxyde de cuivre 0,366 grammes d'eau et 0,856 grammes d'acide carbonique.

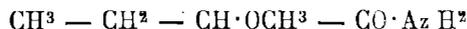
II. 0,295 grammes ont fourni dans les mêmes conditions 0,259 grammes d'eau et 0,5925 grammes d'acide carbonique.

Ces nombres conduisent à la composition du méthoxybutyrate de méthyle.

	Calculé.	Trouvé.	
		I	II
C ⁶	54,54	54,80	54,79
H ¹²	10,00	9,54	9,72
O ³	35,46		
	100,00		

Le méthoxybutyrate de méthyle constitue un liquide mobile, plus léger que l'eau. Cet éther possède une odeur qui n'est pas désagréable. Il est insoluble dans l'eau et soluble en toutes proportions dans l'esprit de bois, l'alcool et l'éther.

MÉTHYLOXYBUTYRAMIDE.



La méthoxybutyramide s'obtient en chauffant sous pression à 100° pendant 3 jours du méthoxybutyrate de méthyle avec 3 fois son volume d'alcool absolu saturé de gaz ammoniac. Après refroidissement, le mélange demeure liquide, on l'abandonne dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique pour se débarrasser de l'alcool et de l'ammoniaque. Il se dépose une masse cristalline qu'on presse et qu'on purifie en la dissolvant dans l'eau à une douce température et faisant cristalliser. On obtient une masse cristalline formée de fines aiguilles entrelacées qui retiennent leur eau mère dans le réseau qu'elles forment entre elles; on se débarrasse de cette eau mère par pression. Après quelques cristallisations dans les mêmes conditions on obtient un produit pur.

Ces cristaux après dessiccation dans le vide ont fourni à l'analyse les résultats suivants :

I. 0,465 grammes ont fourni 48^{cc} d'azote à la température de 10°,5 et sous la pression de 760^{mm}.

II. 0,321 grammes brûlés avec de l'oxyde de cuivre ont fourni 0,604 grammes d'acide carbonique et 0,286 grammes d'eau.

Ces nombres conduisent à la composition de la méthoxybutyramide.

		Trouvé.	
	Calculé.	I	II
C ⁵	51,28		51,31
H ¹¹	9,40		9,89
Az	11,97	12,32	
O ²	27,35		
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>		
	100,00		

La méthoxybutyramide normale se présente sous la forme de fines aiguilles entrelacées. Cette amide est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Elle ne peut être séchée que dans le vide car elle se volatilise déjà avant 100°. Lorsqu'on la chauffe elle fond entre 77° et 78° en donnant naissance à un liquide incolore qui se solidifie de nouveau par le refroidissement en une masse blanche cristalline; caractère que possède également l'éthyloxybutyramide normale. Chauffée plus fortement, elle entre en ébullition, se sublime mais s'altère un peu en développant une odeur forte. Enfin chauffée légèrement avec de la potasse elle dégage immédiatement de l'ammoniaque.

ACIDES AMIDÉS DE L'ACIDE α -OXYBUTYRIQUE.

On ne connaît jusqu'à présent qu'un acide amidé dérivé de l'acide oxybutyrique normal, cet acide est l'acide amidobutyrique homologue du glycocolle, de l'aniline, de la leucine, etc. Cet acide a été obtenu par MM. Friedel et Machuca (1) par l'action de l'ammoniaque alcoolique à 100°, sur l'acide bromobutyrique normal, chassant l'excès d'ammoniaque par l'oxyde de plomb, enlevant le plomb dissous par l'hydrogène sulfuré, filtrant et concentrant. L'acide amido- α -butyrique se dépose en lames nacrées; il possède les propriétés du glycocolle et de l'alanine.

Je me suis proposé de chercher à produire d'autres acides amidés de l'acide α -oxybutyrique à l'aide des ammoniaques composées; dans ce qui va suivre, je vais décrire les acides méthylamido- α -butyrique, éthylamido- α -butyrique, phénylamido- α -butyrique et leurs dérivés.

ACIDE MÉTHYLAMIDO- α -BUTYRIQUE ET SES DÉRIVÉS.

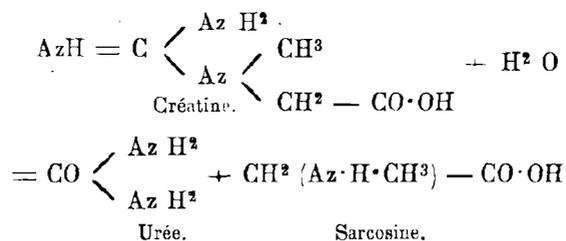
Jusqu'à présent, on ne connaît que deux homologues de l'acide méthylamido- α -butyrique qui sont : la sarcosine ou acide méthylamidoacétique et l'acide α -méthylamido-propionique.

La sarcosine a été obtenue par Liebig (2) en traitant la créatine à l'ébullition par l'hydrate de baryte tant qu'il se dégage de l'ammoniaque. (L'ammoniaque provient de la décomposition de l'urée qui prend naissance dans la décomposition de la créatine.) La créatine, en effet, sous

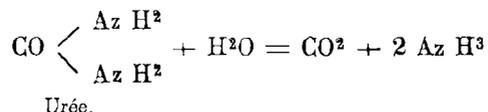
(1) Comptes-rendus de l'Académie des Sciences, t. LIV, p. 220. — 1862

(2) Annalen der Chemie und Pharmacie, t. LXII, p. 310. — 1847.

l'action de la baryte fixe de l'eau en donnant de la sarcosine et de l'urée, ce que montre l'équation suivante :

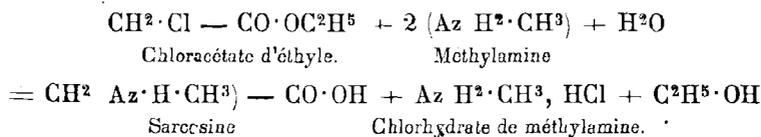


En même temps l'urée, sous l'action de la baryte fixe de l'eau et donne de l'ammoniaque et de l'acide carbonique, on a :



La décomposition terminée, on enlève l'excès d'hydrate de baryte par un courant d'acide carbonique. La sarcosine reste en solution. On la purifie en la transformant en sulfate.

La synthèse de la sarcosine a été effectuée par Volhard (1) en traitant en vase clos, à une température comprise entre 120° et 150°, le chloracétate d'éthyle par une solution aqueuse, concentrée de méthylamine. Il se forme de la sarcosine, du chlorhydrate de méthylamine et de l'alcool comme le montre la formule suivante :

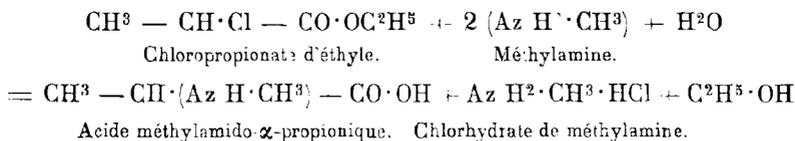


Le produit de la réaction est maintenu à l'ébullition

(1) Annalen der Chemie und Pharmacie, t. CXXIII, p. 261. — 1862.

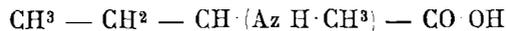
avec un excès de baryte tant qu'il se dégage de la méthylamine, puis la baryte est exactement enlevée par l'acide sulfurique. La liqueur par concentration fournit du chlorhydrate de sarcosine, qu'on purifie par plusieurs cristallisations dans l'alcool. Ce chlorhydrate traité par le carbonate d'argent fournit de la sarcosine pure.

L'acide α -méthylamidopropionique a été obtenu synthétiquement par Lindenberg (1) en traitant en vase clos, à une température comprise entre 120° et 130°, l' α -chloropropionate d'éthyle par une solution aqueuse concentrée de méthylamine, il se forme de l'acide α -méthylamidopropionique, du chlorhydrate de méthylamine et de l'alcool comme le montre l'équation suivante :



Le produit de la réaction est ensuite porté à l'ébullition, avec un excès de baryte tant qu'il se dégage de la méthylamine, puis on précipite exactement la baryte par l'acide sulfurique, on décompose par l'oxyde d'argent le chlorhydrate d'acide α -méthylamido-propionique on évapore à sec et on reprend par l'alcool bouillant, finalement on purifie l'acide amidé ainsi obtenu par plusieurs cristallisations dans l'alcool absolu.

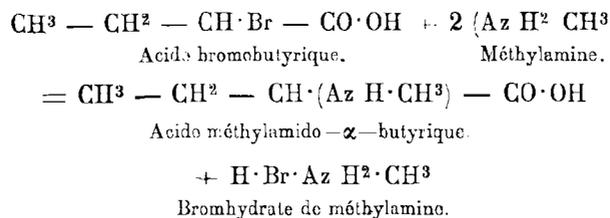
ACIDE MÉTHYLAMIDO α -BUTYRIQUE.



Pour obtenir l'acide méthylamido- α -butyrique, j'ai fait réagir sur 2 à 3 molécules de méthylamine une molécule

(1) Journal für praktische Chemie, t. CXX, p. 244. — 1875.

d'acide bromobutyrique normal ; il se forme du bromhydrate de méthylamine et de l'acide méthylamido- α -butyrique ; cette réaction est représentée par la formule suivante :



Pour cela, à une solution refroidie, aqueuse, très-concentrée de méthylamine pure, (préparée à l'aide de la diméthylloxamide) renfermée dans un ballon en communication avec un réfrigérant à reflux, disposé de manière à recueillir la méthylamine gazeuse qui s'échappe, on ajoute lentement de l'acide bromobutyrique normal ; le mélange s'échauffe fortement et entre de lui-même en ébullition ; on termine la réaction en maintenant l'ébullition pendant 8 à 10 heures. La méthylamine gazeuse qui s'échappe est recueillie dans de l'eau afin de pouvoir faire agir de nouveau la solution de cette base sur le mélange. On ajoute ensuite au produit un excès de baryte caustique en solution de manière à décomposer le bromhydrate de méthylamine et on maintient l'ébullition tant qu'il se dégage de la méthylamine, puis on précipite exactement la baryte par de l'acide sulfurique faible, on filtre pour séparer le sulfate de baryte, et on évapore au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse ; par refroidissement il se dépose du bromhydrate d'acide méthylamido- α -butyrique sous la forme de fines aiguilles groupées, mais comme ce sel ne peut être purifié facilement, à cause de sa très-grande solubilité dans l'eau et dans l'alcool, on traite à une douce chaleur la solution aqueuse du bromhydrate d'acide méthylamido- α -butyrique, convenable-

ment étendue, par du carbonate d'argent en léger excès. Lorsque la liqueur ne précipite plus par le nitrate d'argent, on filtre pour séparer le bromure d'argent, puis on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la liqueur pour séparer une petite quantité d'argent dissous, on filtre et on concentre au bain-marie jusqu'à formation d'une pellicule à la surface du liquide. On obtient ainsi une masse pateuse dont on achève la dessiccation dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique. En reprenant par l'alcool à 94° bouillant, il se dépose par le refroidissement un corps cristallin qu'on purifie par plusieurs cristallisations dans l'alcool.

Soumis à l'analyse, ce corps a fourni les résultats suivants :

I. 0,355 gr. de ce corps séché à 120° ont fourni 0,663 gr. d'acide carbonique et 0,303 gr. d'eau.

II. 0,346 gr. ont fourni 35^{cc} d'azote à la température de 11°,5 et sous la pression de 751^{mm}.

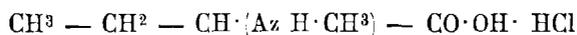
Ces nombres conduisent à la composition de l'acide méthylamido- α -butyrique.

	Calculé.	Trouve.	
		I	II
C ⁵	51,28	50,98	
H ¹¹	9,40	9,48	
Az	11,97		11,87
O ²	27,35		
	100,00		

L'acide méthylamido- α -butyrique purifié dans l'alcool, comme il a été dit plus haut, se présente en paillettes cristallines d'un blanc éclatant. Cet acide amidé est très-soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool bouillant,

peu soluble dans l'alcool froid; il est insoluble dans l'éther. Sa saveur est légèrement sucrée. Il a une faible réaction acide. Il peut être chauffé à 120° sans s'altérer, mais fortement chauffé il se sublime, sans fondre et sans noircir, en produisant une poudre très-légère, cependant il s'altère et dégage des vapeurs ammoniacales. La solution aqueuse d'acide méthylamidobutyrique est sans action sensible sur le nitrate d'argent, même à l'ébullition, il en est de même avec le nitrate mercurieux.

CHLORHYDRATE D'ACIDE MÉTHYLAMIDO— α —BUTYRIQUE.



Le chlorhydrate d'acide méthylamido- α -butyrique s'obtient en dissolvant l'acide méthylamido- α -butyrique dans un léger excès d'acide chlorhydrique étendu. Par concentration, le chlorhydrate se dépose. Il se présente en cristaux blancs, opaques, indéterminables, il est très-soluble dans l'eau, sa solution aqueuse a une consistance analogue à celle de la mélasse. Il est soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther. Il fond vers 150° en dégageant de l'acide chlorhydrique. Il ne renferme pas d'eau de cristallisation et résiste à 105°.

Soumis à l'analyse, ce chlorhydrate a fourni les résultats suivants :

I. 0,253 gr. par la combustion avec le chromate de plomb ont fourni 0,3595 gr. d'acide carbonique et 0,216 gr. d'eau.

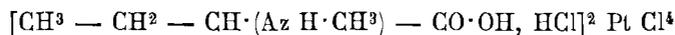
II. 0,195 gr. ont fourni 0,180 gr. de chlorure d'argent.

III. 0,5815 gr. fournirent 45^{cc} d'azote à la température de 12°,5 et sous une pression de 752^{mm},5.

Ces nombres conduisent à la composition du chlorhydrate d'acide méthylamidobutyrique.

	Calculé	Trouvé.		
		I	II	III
C ^s	39,08	38,75		
H ¹²	7,82	9,04		
Az	9,12			9,07
Cl	23,13		22,89	
O ²	20,85			
	100,00			

CHLOROPLATINATE D'ACIDE MÉTHYLAMIDO— α —BUTYRIQUE.



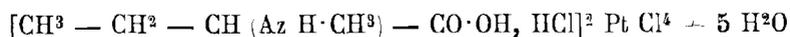
Le chloroplatinate d'acide méthylamido- α -butyrique s'obtient en ajoutant un excès de chlorure de platine à une solution de chlorhydrate d'acide méthylamido- α -butyrique, évaporant à une douce chaleur jusqu'à consistance sirupeuse et abandonnant longtemps le sirop dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique. On obtient de gros cristaux d'un rouge orangé excessivement solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther sec et qui ne peuvent être purifiés que par des lavages avec un mélange de 4 parties d'éther sec et de 1 partie d'alcool absolu. Ces cristaux, après dessiccation dans le vide pour se débarrasser de l'alcool et de l'éther qui les imprègnent soumis à l'analyse, fournirent les résultats suivants :

0,162 gr. de ces cristaux laissèrent à l'incinération 0,050 gr. de platine, ce qui correspond à la composition du chloroplatinate d'acide méthylamido- α -butyrique anhydre.

	Calculé.	Trouvé.
Pt	30,55	30,48

Ce sel peut aussi cristalliser avec de l'eau de cristallisation en se déposant de sa solution aqueuse à une tempé-

rature voisine de 0°. Lorsque le chloroplatinate renferme de l'eau de cristallisation, les cristaux fondent avant 100° et semblent renfermer 5 molécules d'eau, car 0,5445 gr. de ces cristaux ont laissé à l'incinération 0,1465 gr. de platine, ce qui correspond à 26,91 ° % de platine, la formule

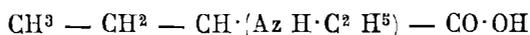


demande 26,82 ° % de platine.

ACIDE ÉTHYLAMIDO— α —BUTYRIQUE ET SES DÉRIVÉS.

On connaît un homologue de l'acide éthylamido- α -butyrique, c'est l'éthylglycocolle ou acide éthylamido-acétique obtenu par Heintz (1) en traitant à l'ébullition, dans un appareil à retour, de l'acide monochloracétique par de l'éthylamine en excès, maintenant le mélange à l'ébullition pendant plusieurs heures, distillant pour recueillir l'éthylamine, traitant par l'hydrate de plomb pour décomposer le chlorhydrate d'éthylamine et évaporant à consistance sirupeuse après avoir enlevé par l'hydrogène sulfuré une petite quantité de plomb dissous. On obtient ainsi une substance cristalline qu'on purifie en la faisant recristalliser dans l'alcool.

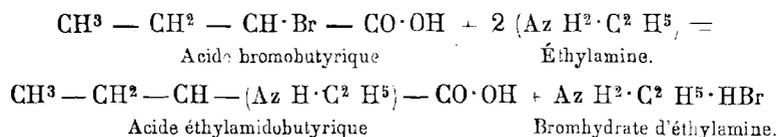
ACIDE ÉTHYLAMIDO— α —BUTYRIQUE.



Pour obtenir l'acide éthylamidobutyrique, on fait réagir l'acide bromobutyrique normal sur l'éthylamine ; il se

(1) Annalen der Chemie und Pharmacie, t. CXXIX, p. 27. — 1864.

forme du bromhydrate d'éthylamine et de l'acide éthylamido- α -butyrique, comme l'indique l'équation suivante :



A cet effet, dans un ballon en communication avec un réfrigérant à reflux renfermant une solution refroidie, aqueuse, très-concentrée d'éthylamine pure, (préparée à l'aide de la diéthylloxamide) contenant de 2 à 3 molécules de cette amine, on ajoute lentement 1 molécule d'acide bromobutyrique normal; une vive réaction se produit, et le mélange entre de lui-même en ébullition. On termine la réaction en maintenant le mélange à l'ébullition pendant plusieurs heures. On ajoute ensuite une solution de baryte en excès de manière à décomposer le bromhydrate d'éthylamine, puis on fait bouillir tant qu'il se dégage de l'éthylamine. On précipite ensuite la baryte exactement par l'acide sulfurique faible, on filtre pour séparer le sulfate de baryte, et on concentre la liqueur au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse; on ajoute ensuite une quantité convenable d'eau à ce sirop et on traite à une douce chaleur la solution du bromhydrate de l'acide amidé par du carbonate d'argent en léger excès. Lorsque la liqueur ne précipite plus par le nitrate d'argent, on filtre pour séparer le bromure d'argent, puis on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la liqueur pour séparer une petite quantité d'argent dissous, on filtre et on concentre au bain-marie; on obtient ainsi une masse cristalline qui se dessèche facilement au bain-marie. Cette masse traitée par de l'alcool à 94 °/°, bouillant laisse déposer une substance blanche cristalline qu'on purifie par plusieurs cristallisations dans l'alcool. Ce corps soumis à l'analyse a fourni les résultats suivants :

I. 0,323 gr. de ce corps séché à 110° ont fourni 0,6505 d'acide carbonique et 0,3005 d'eau.

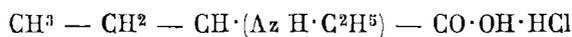
II. 0,623 gr. ont fourni 55^{cc},5 d'azote à la température 9°,5 et sous une pression de 760^{mm}.

Ces nombres conduisent à la composition de l'acide éthylamido- α -butyrique.

	Calculé.	Trouvé.	
		I	II
C ⁶	54,96	54,92	
H ¹³	9,92	10,33	
Az	10,69		10,68
O ²	24,43		
	100,00		

L'acide éthylamido- α -butyrique se dépose de sa solution alcoolique bouillante sous la forme de paillettes cristallines, d'un blanc éclatant. Cet acide est très-soluble dans l'eau. Il est peu soluble dans l'alcool froid, un peu plus dans l'alcool bouillant. Il est insoluble dans l'éther. L'acide éthylamido- α -butyrique est moins soluble dans l'eau et dans l'alcool que l'acide méthylamido- α -butyrique. L'acide éthylamido- α -butyrique peut être chauffé à 110° sans s'altérer, mais fortement chauffé, il se sublime complètement sans fondre et sans noircir, mais il s'altère et dégage des vapeurs ammoniacales. Sa saveur est très-faiblement sucrée, puis elle devient légèrement amère. Il est neutre au tournesol. La solution aqueuse de cet acide est sans action sensible sur le nitrate d'argent même bouillant. Cet acide est sans action à froid sur le nitrate mercurieux mais à l'ébullition il y a réduction.

CHLORHYDRATE D'ACIDE ÉTHYLAMIDO— α —BUTYRIQUE.



Le chlorhydrate d'acide éthylamido- α -butyrique

s'obtient en dissolvant l'acide éthylamido- α -butyrique dans un léger excès d'acide chlorhydrique, évaporant au bain-marie la solution jusqu'à consistance sirupeuse et finalement abandonnant le sirop dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique pour le faire cristalliser.

Le chlorhydrate d'acide éthylamido- α -butyrique se présente en cristaux blancs opaques agglomérés, indéterminables. Il est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il est insoluble dans l'éther. Il peut être chauffé à 105° sans s'altérer. Il ne renferme pas d'eau de cristallisation.

Soumis à l'analyse, ce chlorhydrate a fourni les résultats suivants :

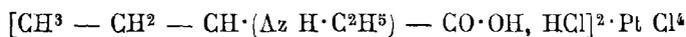
I. 0,403 gr. de ces cristaux ont fourni 0,3485 gr. de chlorure d'argent.

II. 0,349 gr. ont fourni 25^{cc} d'azote à la température de 14°,5 et sous la pression de 740^{mm}.

Ces nombres conduisent à la composition du chlorhydrate d'acide éthylamido- α -butyrique.

	Calculé.	Trouvé.	
		I	II
C ⁶	42,99		
H ¹⁴	8,36		
Az	8,36		8,18
Cl	21,19	21,39	
O ²	19,10		
	<hr/> 100,00		

CHLOROPLATINATE D'ACIDE ÉTHYLAMIDO— α —BUTYRIQUE.



Le chloroplatinate d'acide éthylamido- α -butyrique s'obtient en ajoutant un excès de chlorure de platine à une solution de chlorhydrate d'acide éthylamido- α -butyrique,

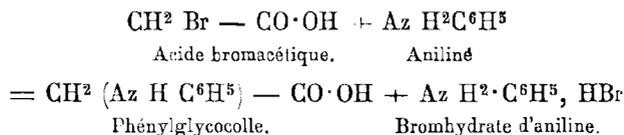
évaporant à une douce chaleur et abandonnant la solution concentrée dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique. On obtient des cristaux d'un rouge orangé qui sont très-solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther. Pour les purifier, on doit les laver avec un mélange de 4 parties d'éther sec avec environ 1 partie d'alcool absolu. Ces cristaux ne renferment pas d'eau de cristallisation.

0,556 gr. de ces cristaux soumis à l'analyse fournirent 0,164 gr. de platine, ce qui correspond à la composition du chloroplatinate d'acide éthylamido- α -butyrique.

	Calculé.	Trouvé.
Pt	29,28	29,49

ACIDE PHÉNYLAMIDO- α -BUTYRIQUE ET SES DÉRIVES.

On connaît un homologue de l'acide phénylamido- α -butyrique, c'est le phénylglycocolle ou acide phénylamidoacétique. Ce corps a été obtenu par Michaelson et Lippmann (1) en faisant réagir l'aniline sur l'acide monobromacétique; il se forme du bromhydrate d'aniline et du phénylglycocolle comme l'indique l'équation suivante :

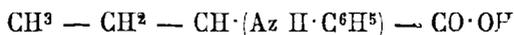


Cette opération s'effectue en ajoutant de l'acide monobromacétique à de l'aniline dissoute dans de l'éther

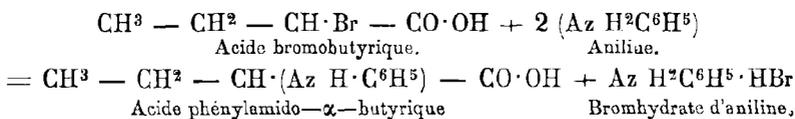
(1) Comptes-rendus, t. LXI, p. 739. — 1865.

anhydre, distillant l'éther, reprenant par l'eau qui dissout le phénylglycocolle et le bromhydrate d'aniline. Le phénylglycocolle peu soluble dans l'eau se dépose, on le purifie par quelques cristallisations.

ACIDE PHÉNYLAMIDO— α —BUTYRIQUE.



Pour obtenir l'acide phénylamido- α -butyrique, on traite une solution étherée d'aniline par l'acide bromobutyrique normal ; il se forme du bromhydrate d'aniline et de l'acide phénylamido- α -butyrique ; la formule suivante exprime cette réaction :



Pour effectuer cette réaction, on opère de la manière suivante : on dissout l'aniline (2 molécules) dans son poids d'éther anhydre, puis on y ajoute l'acide bromobutyrique normal (1 molécule). La réaction a lieu immédiatement ; elle ne produit qu'une faible élévation de température. On distille l'éther, puis on chauffe à 100° pendant une heure, afin de terminer la réaction ; le tout se prend en une masse d'un blanc jaunâtre. Après refroidissement, on traite par une petite quantité d'eau froide ; le bromhydrate d'aniline très-soluble se dissout et il reste une masse poisseuse peu soluble dans l'eau. On épuise cette substance par l'eau bouillante ; l'acide phénylamido- α -butyrique se dissout. Après plusieurs épuisements, il reste une substance résineuse fusible dans l'eau bouillante et à peine soluble dans l'eau. Puis on concentre les solutions d'acide phénylamido- α -butyrique ; pendant cette opération il se sépare un peu de la substance visqueuse dont il a été question plus haut, on la sépare par filtration et on abandonne la liqueur au refroidissement. Il se dépose une substance

solide ayant la forme de petits grains rayonnés, on la purifie par plusieurs cristallisations dans l'eau.

A l'analyse, cette substance a fourni les résultats suivants :

I. 0,2165 gr. ont fourni 0,530 gr. d'acide carbonique et 0,1505 gr. d'eau.

II. 0,2225 gr. ont fourni 0,544 gr. d'acide carbonique et 0,153 gr. d'eau.

III. 0,421 gr. ont fourni 30^{cc} d'azote à la température de 22° et sous la pression de 768^{mm}.

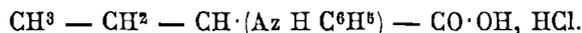
Ces nombres conduisent à la composition de l'acide phénylamido- α -butyrique.

		Trouvé.		
	Calculé.	I	II	III
C ¹⁰	67,04	66,76	66,68	
H ¹³	7,26	7,72	7,64	
Az	7,82			8,14
O ²	17,88			
	<hr/>			
	100,00			

L'acide phénylamidobutyrique se présente sous la forme d'une poudre blanche, grenue, très-légère. Cet acide est peu soluble dans l'eau froide, un peu plus soluble dans l'eau bouillante, il est très-soluble dans l'esprit de bois, l'alcool et l'éther. La solution aqueuse de cet acide possède une faible réaction acide. Il peut être chauffé à 110° sans fondre, mais fortement chauffé il fond en donnant naissance à un liquide légèrement ambré qui se solidifie par le refroidissement en une masse poisseuse. Même en solution très-étendue, il réduit le nitrate d'argent à une douce température, en produisant un dépôt d'argent miroitant.

La solution froide et très-étendue d'acide phénylamido- α -butyrique précipite en blanc le nitrate mercureux et le réduit à chaud.

CHLORHYDRATE D'ACIDE PHÉNYLAMIDO— α —BUTYRIQUE.



On obtient le chlorhydrate d'acide phénylamido- α -butyrique en dissolvant l'acide phénylamido- α -butyrique dans un léger excès d'acide chlorhydrique faible à l'aide d'une douce chaleur et faisant cristalliser dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique. On obtient ainsi un corps cristallisé en aiguilles groupées formant des mamelons volumineux.

Ces cristaux soumis à l'analyse ont fourni les résultats suivants :

I. 0,352 gr. de ces cristaux chauffés en tube entre 180° et 200° avec de l'acide nitrique et du nitrate d'argent ont fourni 0,2345 gr. de chlorure d'argent. (Pour doser le chlore contenu dans ce chlorhydrate, on a été obligé d'avoir recours au procédé de Carius pour le dosage du chlore dans les substances organiques, car on ne peut employer le procédé employé ordinairement pour le dosage du chlore dans les chlorures, à cause de la réduction partielle qu'éprouve le chlorure d'argent en présence de l'acide phénylamido- α -butyrique.)

II. 0,459 gr. ont fourni 28^{cc},5 d'azote à la température de 22° et sous la pression de 764^{mm}.

III. 0,266 gr. brûlés à l'aide du chromate de plomb ont fourni 0,537 gr. d'acide carbonique et 0,177 gr. d'eau.

Ces nombres conduisent à la composition du chlorhydrate d'acide phénylamido- α -butyrique.

	Calculé.	Trouvé.		
		I	II	III
C ¹⁰	55,69			55,05
H ¹⁴	6,50			7,35
Az	6,50		7,05	
Cl	16,47	16,47		
O ²	14,84			
	<hr/>			
	100,00			

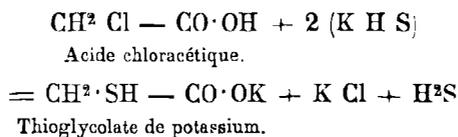
Le chlorhydrate d'acide phénylamido- α -butyrique se présente en petits mamelons blancs formés d'aiguilles groupées, il est très-soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool et à peine soluble dans l'éther. Il ne renferme pas d'eau de cristallisation. Il peut être chauffé à 110°, sans s'altérer, mais chauffé fortement il fond en donnant une masse brune et se décompose. Enfin, les cristaux de chlorhydrate d'acide phénylamido- α -butyrique brunissent un peu à la lumière.

ACIDES THIOOXYBUTYRIQUE ET THIODIOXYBUTYRIQUE
NORMAUX.

On connaît plusieurs homologues de ces acides appartenant aux séries glycolique et lactique.

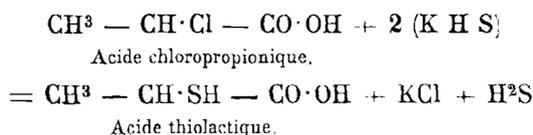
Carius (1) a découvert l'acide thioglycolique, il le prépara en faisant bouillir, pendant 3 à 4 heures, 3 parties d'acide monochloracétique avec 5 parties de sulfhydrate de potassium en solution aqueuse très-concentrée, ajoutant 3 volumes d'ammoniaque et précipitant par le chlorure de baryum. Le thioglycolate de baryum peu soluble se dépose, on le lave à l'ammoniaque. Ce sel de baryte est redissous, transformé en sel de plomb et décomposé par l'hydrogène sulfuré.

Dans ce mode de préparation, l'acide thioglycolique prend naissance d'après la formule suivante :



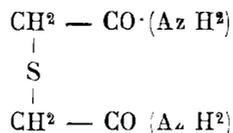
(1) Annalen der Chemie und Pharmacie, t. CXXIV, p. 43. — 1862

Schacht (1) produisit dans les mêmes conditions l'acide thiolactique, en faisant réagir l'acide monochloropropionique, obtenu à l'aide du chlorure de lactyle, sur le sulfhydrate de potassium; l'équation suivante exprime la réaction :



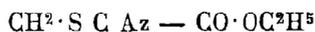
Mais il remarqua qu'en mettant en liberté l'acide thiolactique à l'aide de l'acide sulfurique, il se produisait de l'acide thiodilactique.

Schulze (2) retira de la monosulfacétamide



obtenue par l'action du sulfure d'ammonium sur la monochloracétamide, un acide auquel il donna le nom d'acide thiodiglycolique.

Heintz (3) a obtenu dans la décomposition du sulfocyanacétate d'éthyle



par l'acide sulfurique, une masse sirupeuse renfermant l'acide sulfoglycolique de Carius, mais dont l'éther, qui a la même composition que celui de Carius, en diffère en ce que son point d'ébullition se trouve situé entre 156° et 158°. C'est alors qu'en suivant les indications de Heintz, Lossen a cherché à obtenir directement l'éther monosul-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIX, p. 1. — 1864.

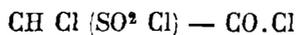
(2) *Janaer Zeitschrift*, t. I, p. 2. — 1861. — *Bulletin Société chimique, Paris*, t. V, p. 130. — 1866.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVI, p. 228. — 1865

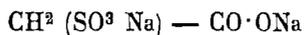
foglycolique en traitant à l'ébullition l'éther monochloracétique par une solution alcoolique de monosulfure de sodium ; mais il a obtenu un éther bouillant à 260° qui, traité par la baryte, donnait un sel ayant la composition du thiodiglycolate de baryte. L'acide thioglycolique contenu dans cet éther est donc l'acide thiodiglycolique de Schulze.

Wislicenus (1) en faisant réagir le sulfhydrate de potassium sur l'éther monochloracétique obtint un mélange d'éther thioglycolique et d'éther thiodiglycolique dans lequel ce dernier dominait.

Siemens (2) a obtenu l'acide thioglycolique en réduisant par l'étain et l'acide chlorhydrique le chlorure d'acétyle sulfureux chloré



(produit de l'action du perchlorure de phosphore sur le sulfacétate de sodium).



Enfin, Claesson (3) montra qu'en introduisant une molécule d'acide monochloracétique cristallisé dans deux molécules de sulfhydrate de potassium en solution concentrée, il se produisait toujours un mélange de thioglycolate et de thiodiglycolate de potassium, renfermant environ 40 % de ce dernier ; tandis qu'en versant le sulfhydrate de potassium sur l'acide monochloracétique, c'était le thiodiglycolate qui se formait en plus grande quantité. Claesson sépara le thioglycolate du thiodiglycolate de potassium à l'aide de l'alcool qui ne dissout que le thioglycolate. Il fit ensuite une étude détaillée des thiogly-

(1) Zeitschrift für Chemie, p. 621. — 1865.

(2) Deutsche Chemische Gesellschaft, t. VI, p. 659. — 1873.

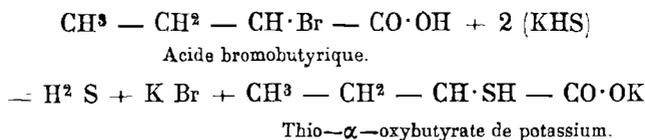
(3) Annalen der Chemie, t. CLXXXVII, p. 113. — 1877.

colates et montra que l'acide thioglycolique se comportait à la fois comme un acide et comme un mercaptan.

D'après ce qui précède, il était à présumer qu'en faisant réagir l'acide bromobutyrique normal sur le sulfhydrate de potassium on obtiendrait l'acide thio- α -oxybutyrique ou un mélange de cet acide avec l'acide thiodi- α -oxybutyrique; c'est ce que je me suis efforcé de vérifier.

A cet effet, on verse lentement 120 gr. d'acide bromobutyrique normal dans une solution aqueuse concentrée de sulfhydrate de potassium renfermant 145 gr. de ce sel.

L'acide bromobutyrique, en tombant dans le sulfhydrate de potassium, produit un bruit semblable à celui d'un fer rouge tombant dans l'eau; en même temps la liqueur s'échauffe fortement et il se dégage de l'hydrogène sulfuré en abondance. Ce dégagement d'hydrogène sulfuré se continue pendant toute la durée de l'introduction de l'acide bromobutyrique dans le sulfhydrate de potassium. L'action de l'acide bromobutyrique normal sur le sulfhydrate de potassium donne naissance à de l'hydrogène sulfuré, à du bromure de potassium et à du thio- α -oxybutyrate de potassium comme l'indique l'équation suivante :



Après l'introduction de tout l'acide bromobutyrique, la liqueur possède une coloration jaune analogue à celle des polysulfures alcalins; on la porte à l'ébullition pour en chasser l'hydrogène sulfuré et terminer la réaction. Pendant cette ébullition il se produit une odeur repoussante semblable à celle du mercaptan et du sulfure d'éthyle; en même temps la coloration jaune disparaît. On

évapore ensuite la liqueur à une douce chaleur ; par le refroidissement il se dépose du bromure de potassium en abondance , on le sépare et on évapore de nouveau afin d'obtenir un nouveau dépôt de ce sel et ainsi de suite jusqu'à ce que la liqueur refuse de cristalliser. Le produit ainsi obtenu, débarrassé de la majeure partie du bromure de potassium, a une consistance sirupeuse ; on l'étend d'eau et on l'additionne d'une quantité convenable d'acide sulfurique, étendu de 3 à 4 fois son volume d'eau, afin de décomposer le thiooxybutyrate de potassium. Une huile jaune se sépare et, suivant le degré de concentration de la liqueur, elle se rassemble tantôt à la surface, tantôt à la partie inférieure du liquide. Dans tous les cas, on agite le liquide à plusieurs reprises avec de l'éther qui enlève complètement l'acide formé ; puis on distille l'éther, on reprend le résidu par l'eau qui dissout le produit et on chauffe la dissolution au bain-marie pendant plusieurs ours en ayant soin de remplacer l'eau à mesure qu'elle s'évapore. On se débarrasse ainsi de l'éther et de l'acide butyrique provenant de l'acide bromobutyrique que ce dernier acide renferme toujours en petite quantité. Enfin, on évapore au bain-marie aussi complètement que possible et on termine la dessiccation dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique.

On obtient ainsi un produit brunâtre ayant la consistance de la mélasse, une forte réaction acide et une odeur très-désagréable. Cet acide est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther en toutes proportions.

Soumis à l'analyse, ce corps a fourni les résultats suivants :

I. 0,357 gr. de ce corps par l'oxydation en tube à 180° à l'aide de l'acide nitrique fournirent 0,593 gr. de sulfate de baryte.

II. 0,415 gr. de ce corps par la combustion à l'aide du chromate de plomb fournirent 0,630 gr. d'acide carbonique et 0,254 gr. d'eau.

Ces nombres conduisent pour ce corps à une composition intermédiaire entre celle de l'acide thio- α -oxybutyrique et celle de l'acide thiodi- α -oxybutyrique comme le montre le tableau suivant :

	Calculé.	Trouvé.		Calculé.
	$C^4H^8S O^2$	I	II	$C^8H^{14}S O^4$
C	40,00		41,40	46,60
H	6,66		6,80	6,80
S	26,67	22,86		15,53
O	26,67			31,07
	<hr/> 100,00			<hr/> 100,00

Ces nombres montrent en outre que l'acide thio- α -oxybutyrique doit dominer dans le mélange.

Claesson (1) a du reste démontré que dans la préparation de l'acide thioglycolique il se formait toujours une notable quantité de l'acide thiodiglycolique, environ 30 % à 40 % de ce dernier acide.

Par analogie, on devait s'attendre, dans la préparation de l'acide thio- α -oxybutyrique, à voir une notable quantité d'acide thiodi- α -oxybutyrique prendre naissance en même temps que l'acide thio- α -oxybutyrique; c'est en effet ce qui a eu lieu. Le produit obtenu doit renfermer environ 30 % d'acide thiodi- α -oxybutyrique, car un mélange de 30 % d'acide thiodi- α -oxybutyrique et de 70 % d'acide thio- α -oxybutyrique renferme 23,45 % de soufre et 41,98 % de carbone; on a trouvé 22,74 % de soufre et 41,40 % de carbone.

La formation d'acide thiodi- α -oxybutyrique en même temps que celle de l'acide thio- α -oxybutyrique peut s'expliquer de la manière suivante : une portion du thio- α -oxybutyrate de potassium formé doit réagir sur le sulfhydrate de potassium pour donner naissance à du thio-

(1) Annalen der Chemie, t. CLXXXVII, p. 113. — 1877.

DEUXIÈME PARTIE.

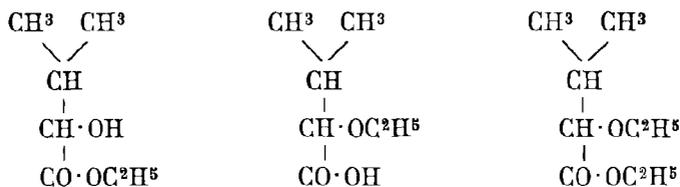
DÉRIVÉS DE L'ACIDE ISOOXYVALÉRIQUE.

ETHERS DE L'ACIDE ISOOXYVALÉRIQUE ET LEURS DÉRIVÉS

Après avoir étudié un certain nombre de dérivés de l'acide oxybutyrique normal, je me suis proposé de faire une étude semblable des dérivés de l'acide isooxyvalérique.

L'acide isooxyvalérique a été obtenu par Clark et Fittig (1) en traitant l'acide bromovalérique par l'oxyde d'argent. Cet acide étant un acide diatomique et monobasique peut donner naissance à trois séries d'éthers, avec le même alcool suivant que le radical alcoolique vient prendre la place de l'hydrogène alcoolique, ou de l'hydrogène acide, ou bien vient remplacer en même temps ces deux atomes d'hydrogène.

Par exemple, avec l'alcool éthylique, l'acide isooxyvalérique pourra donner naissance à trois éthers : l'isooxyvalérate d'éthyle, l'acide éthylisooxyvalérique et l'éthylisooxyvalérate d'éthyle, les formules suivantes indiquent clairement la constitution de ces corps :



Isooxyvalérate d'éthyle. Acide éthylisooxyvalérique. Éthylisooxyvalérate d'éthyle.

(1) Annalen der Chemie und Pharmacie, t. CXXXIX, p. 199. — 1866.

Avant de commencer l'étude de ces éthers, je vais d'abord indiquer la modification que j'ai apportée à la préparation de l'acide isooxyvalérique.

L'acide isooxyvalérique a été obtenu par Clark et Fittig (1) qui l'ont désigné sous le nom d'acide valérolactique.

La préparation de l'acide isooxyvalérique décrite par Clark et Fittig est la suivante : On traite l'acide bromoisovalérique, obtenu par l'action du brome en tubes à 120° sur l'acide isovalérique, par de l'oxyde d'argent en présence de l'eau de manière à enlever tout le brome, on filtre, on traite le liquide par l'hydrogène sulfuré pour enlever une petite quantité d'argent dissous, puis après avoir chassé l'hydrogène sulfuré par l'ébullition, on sature la liqueur par la chaux et on fait cristalliser. On obtient un mélange d'isooxyvalérate et d'isovalérate de calcium qu'on sépare par l'alcool bouillant, l'isooxyvalérate de calcium étant insoluble dans ce liquide. On transforme ensuite l'isooxyvalérate de calcium en isooxyvalérate de zinc à l'aide du chlorure de ce dernier métal, puis on traite l'isooxyvalérate de zinc, convenablement purifié, par l'hydrogène sulfuré, pour obtenir l'acide isooxyvalérique.

Schlebusch (2) a indiqué qu'on pouvait préparer l'acide isooxyvalérique en traitant l'acide chloroisovalérique brut par l'hydrate de baryte, précipitant la baryte par l'acide sulfurique et évaporant au bain-marie pour chasser l'acide valérianique. Ce procédé de purification est loin d'être satisfaisant.

Je suis parvenu à obtenir rapidement l'acide isooxyvalérique pur en opérant de la manière suivante. Pour cela à une solution aqueuse et chaude d'isooxyvalérate de potassium brut, obtenu en faisant réagir une solution de potasse bouillante sur l'acide bromoisovalérique, après avoir séparé par cristallisation la majeure partie du bromure

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIX, p. 199. — 1866.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie* t. CXLI, p. 322. — 1867.

de potassium formé et après avoir exactement saturé par l'acide sulfurique faible l'excès de potasse, on ajoute une solution concentrée et chaude de sulfate de zinc, ou mieux de chlorure de zinc neutre. Il se forme immédiatement un précipité d'isooxyvalérate de zinc qui, en très-peu de temps, prend la forme de grains arrondis. On obtient ainsi immédiatement la majeure partie de l'isooxyvalérate de zinc, car ce sel est peu soluble dans l'eau même chaude. En concentrant les liqueurs au bain-marie, on obtient un nouveau dépôt d'isooxyvalérate de zinc, souvent un peu visqueux, à cause de l'isovalérate de zinc qu'il renferme: on continue la concentration tant qu'il se dépose quelque chose. Les précipités d'isooxyvalérate de zinc brut sont réunis, pressés, lavés avec un peu d'eau, puis ils sont épuisés à l'alcool ordinaire bouillant, dans lequel l'isooxyvalérate de zinc est insoluble, tandis que l'isovalérate de zinc est très-soluble dans ce dissolvant. L'isooxyvalérate de zinc se purifie ainsi très-facilement.

Pour retirer l'acide isooxyvalérique de son sel de zinc il suffit de le décomposer à une douce chaleur par une quantité convenable d'acide sulfurique étendu de 10 fois environ son volume d'eau, de laisser refroidir, d'agiter avec de l'éther, qui enlève l'acide isooxyvalérique, de décolorer par le noir lavé, de distiller l'éther et de terminer l'évaporation dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique.

Soumis à l'analyse, cet acide a fourni les résultats suivants :

I. 0,401 gr. de cet acide, après parfaite dessiccation dans le vide, fournirent 0,745 gr. d'acide carbonique et 0,313 gr. d'eau.

II. 0,4545 gr. fournirent 0,843 gr. d'acide carbonique et 0,360 gr. d'eau.

Ces nombres conduisent à la composition de l'acide

isooxyvalérique et démontrent en même temps la pureté de l'acide obtenu par le procédé que je viens d'indiquer.

	Calculé.	Trouvé.	
		I	II
C ⁵	50,84	50,66	50,59
H ¹⁰	8,47	8,67	8,80
O ⁸	40,69		
	<hr/> 100,00		

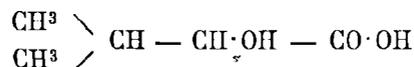
Le procédé que je viens d'indiquer pour obtenir pur l'acide isooxyvalérique, al'avantage sur celui décrit par Clark et Fittig (1), d'être plus rapide en ce qu'il supprime la préparation et la purification de l'isooxyvalérate de chaux ; en outre, la séparation de l'isooxyvalérate de zinc de l'isovalérate de zinc, au moyen de l'alcool, est plus facile que celle de l'isooxyvalérate de chaux et de l'isovalérate de chaux.

Clark et Fittig avaient tenté la séparation des acides isooxyvalérique et isovalérique à l'aide des sels de zinc de ces acides, mais ils avaient dû y renoncer à cause de la faible solubilité dans l'eau des sels de zinc de ces acides.

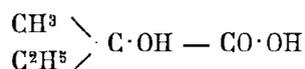
Je ferai remarquer en outre que l'acide isooxyvalérique obtenu, comme je l'ai indiqué plus haut, est inactif sur la lumière polarisée. Cependant, l'acide isovalérique qui avait servi à préparer l'acide bromoisovalérique agissait fortement sur la lumière polarisée ; cet acide isovalérique ayant été préparé en oxydant l'alcool amylique de fermentation, qui est, comme on le sait, un mélange en proportions variables d'alcool amylique actif et d'alcool amylique inactif. Aussi, l'acide isooxyvalérique obtenu étant sans

(1) Annalen der Chemie und Pharmacie, t CXXXIX, p. 199. — 1866

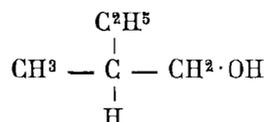
action sur la lumière polarisée, j'adopterai pour cet acide la formule



en faisant remarquer que l'acide obtenu pourrait être un mélange de l'acide représenté par la formule précédente avec un autre acide ayant pour formule

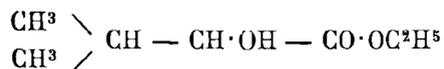


Ce dernier acide correspondrait à l'alcool amylique actif si l'on admet avec Lebel (1) pour formule de cet alcool la formule



Quoi qu'il en soit, toutes les propriétés de l'acide isooxyvalérique, obtenu comme il a été dit plus haut, s'accordent complètement avec celles de l'acide décrit par Clark et Fittig.

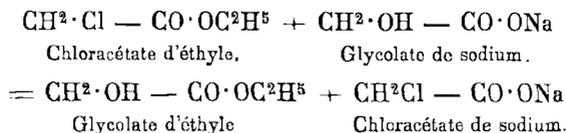
ISOOXYVALÉRATE D'ÉTHYLE.



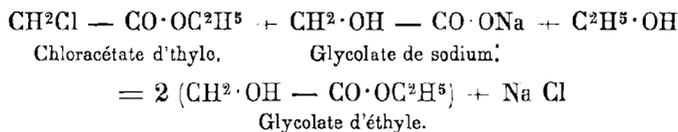
On ne connaît pas jusqu'à présent d'homologues de l'isooxyvalérate d'éthyle. Mais dans la série normale on connaît plusieurs homologues de l'isomère de l'isooxyvalérate d'éthyle dans la série normale; ce sont le glycolate d'éthyle et le lactate d'éthyle.

(1) Bulletin de la Société Chimique de Paris, t. XXII, p. 341. — 1874.

Heintz (1) a obtenu le glycolate d'éthyle en chauffant entre 130° et 150° une molécule de monochloracétate d'éthyle avec un peu plus d'une molécule de glycolate de sodium ; il se forme du glycolate d'éthyle et du monochloracétate de sodium ; cette réaction est exprimée par la formule suivante :



Heintz (2) reconnut ensuite qu'en opérant comme précédemment, mais en ajoutant de l'alcool absolu au mélange il se formait du chlorure de sodium et on obtenait en éther un rendement double. L'équation suivante indique la réaction :



Le lactate d'éthyle a été obtenu par Strecker (3) en distillant un mélange de lactate de calcium et de potassium avec de l'éthylsulfate de potassium et traitant le liquide distillé entre 150° et 180° par le chlorure de calcium qui donne avec cet éther une substance cristallisée.

MM. Wurtz et Friedel (4) ont obtenu le lactate d'éthyle en chauffant de l'acide lactique avec de l'alcool absolu à 170° en vase clos.

Tout récemment MM. Schmidt et Schatleben (5) ont obtenu l'isooxyvalérate d'éthyle (oxyisobutylformiate

(1) Jahresbericht, p. 446. — 1861.

(2) Pogendorff's. Annalen, t. CXIV, p. 447. — 1861.

(3) Annalen der Chemie und Pharmacie, t. LXXXXXI, p. 355. — 1851.

(4) Annales de Chimie et de Physique, 3^e série, t. LXIII, p. 102. — 1861.

(5) Annalen der Chemie, t. CLXXXXIII, p. 109. — 1878.

d'éthyle), en chauffant quantités équivalentes d'oxyisobutyrylformiate d'argent et d'iodure d'éthyle puis distillant.

Pour obtenir l'isooxyvalérate d'éthyle j'ai suivi le procédé employé par MM. Wurtz et Friedel pour préparer le lactate d'éthyle; ce procédé ayant l'avantage d'être beaucoup plus simple que celui de MM. Schmidt et Schätleben.

Pour obtenir l'isooxyvalérate d'éthyle on chauffe pendant 3 à 4 jours en vase clos entre 170° et 190° de l'acide isooxyvalérique cristallisé dissous dans un peu plus de son poids d'alcool absolu. Après refroidissement on ajoute au produit une solution saturée et froide de carbonate de soude jusqu'à réaction alcaline puis on additionne le mélange d'une solution de sulfate de soude, 2 à 3 fois le volume du liquide, de manière à rendre l'isooxyvalérate d'éthyle insoluble. Dans ces conditions, la majeure partie de l'isooxyvalérate d'éthyle se rassemble à la partie supérieure du liquide, mais comme une certaine quantité d'isooxyvalérate d'éthyle reste en solution, on agite le liquide avec de l'éther qui enlève l'isooxyvalérate d'éthyle, on sèche le liquide étheré sur du carbonate de potasse, on distille l'éther, on abandonne le résidu dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique pour lui enlever les dernières traces d'éther et d'alcool qu'il peut encore renfermer, puis on le distille. On recueille ce qui passe entre 170° et 190°, mais la majeure partie distille entre 170° et 175°.

Soumis à l'analyse, cet éther a fourni les résultats suivants :

I. 0,3955 gr. ont fourni 0,832 gr. d'acide carbonique et 0,355 gr. d'eau.

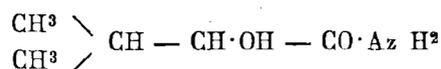
II. 0,2935 gr. ont fourni 0,617 gr. d'acide carbonique et 0,266 gr. d'eau.

Ces nombres conduisent à la composition de l'isooxyvalérate d'éthyle.

	Calculé.	Trouvé.	
		I	II
C ⁷	57,53	57,37	57,33
H ¹⁴	9,58	9,97	10,07
O ³	32,89	.	.
	100,00		

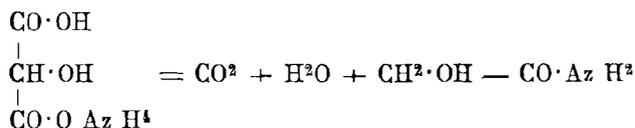
L'isooxyvalérate d'éthyle constitue un liquide mobile, incolore, plus léger que l'eau, assez soluble dans ce liquide mais pas en toutes proportions. Il se dissout en toutes proportions dans l'alcool et l'éther. Son odeur n'est pas désagréable. Il se combine avec le chlorure de calcium et par suite ne peut être desséché sur ce sel. Cet éther a donc, comme on le voit, les plus grandes analogies avec le glycolate et le lactate d'éthyle.

ISOOXYVALERAMIDE.



On ne connaît pas les homologues vrais de cette amide, mais on connaît dans la série normale deux homologues de l'isomère de l'isooxyvaléramide dans la série normale; qui sont la glycolamide et la lactamide.

La glycolamide a été découverte par Dessaignes (1) en étudiant l'action de la chaleur sur le tartronate d'ammoniaque, il se forme de l'eau, de l'acide carbonique et de la glycolamide.

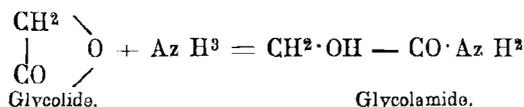


Tartronate d'ammoniaque.

Glycolamide.

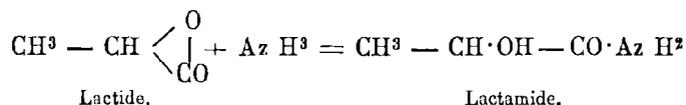
(1) Comptes-rendus, t. XXXVII, p. 44. — 1854.

Dessaignes a aussi obtenu la glycolamide en faisant agir l'ammoniaque à une douce chaleur sur le glycolide.



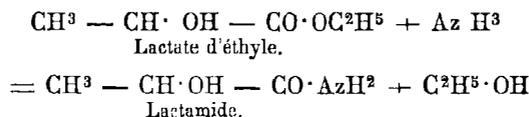
Heintz (1) obtient la glycolamide en traitant le glycolate d'éthyle par une solution aqueuse d'ammoniaque et évaporant.

La lactamide a été obtenue par Pelouze (2) en faisant réagir le gaz ammoniac sur la lactide ; on a :

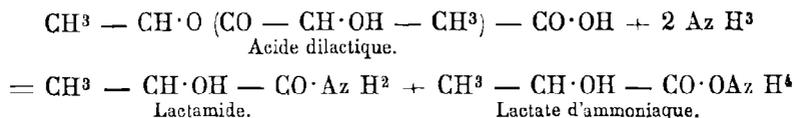


MM. Wurtz et Friedel (3) ont préparé la lactamide par l'action de l'ammoniaque alcoolique sur la lactide.

Brüning (4) a annoncé que la lactamide prenait naissance lorsqu'on abandonnait de l'éther lactique saturé d'ammoniaque. On a :



Enfin, Wislicenus (5) a montré que la lactamide se produisait en même temps que du lactate d'ammoniaque par l'action du gaz ammoniac sec sur l'acide dilactique dissous dans l'alcool absolu. On a l'équation suivante :



(1) Poggendorff's Annalen, . CXVII, p. 450. — 1861.

(2) Comptes-rendus, t. XIX, p. 1222. — 1844.

(3) Annales de Chimie et de Physique, 3^e série, t. LXIII, p. 108. — 1861.

(4) Annalen der Chemie und Pharmacie, t. CIV, p. 197. — 1857.

(5) Annalen der Chemie und Pharmacie, t. CXXXIII, p. 257. — 1865.

On obtient l'isooxyvaléramide en chauffant à 100° en vase clos, pendant 3 jours, 1 volume d'isooxyvalérate d'éthyle avec 3 volumes d'alcool absolu saturé de gaz ammoniac. Après refroidissement, on abandonne le produit de la réaction dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique; on se débarrasse ainsi de l'alcool et de l'ammoniaque et on obtient une masse cristalline qu'on presse et qu'on purifie par plusieurs cristallisations dans l'eau. On obtient finalement un corps cristallisant en belles écailles nacrées.

Ce corps soumis à l'analyse a fourni les résultats suivants :

I. 0,243 gr. ont fourni 0,4565 gr. d'acide carbonique et 0,218 gr. d'eau.

II. 0,410 gr. ont fourni 43^{cc},5 d'azote à la température de 14° et sous la pression de 754^{mm},5.

Ces nombres conduisent à la composition de l'isooxyvaléramide.

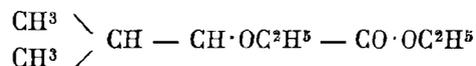
	Calculé.	Trouvé.	
		I	II
C ^s	51,28	51,26	
H ¹¹	9,40	10,19	
Az	11,97		12,39
O ²	27,35		
	100,00		

L'isooxyvaléramide se présente sous la forme de paillettes nacrées comme l'acide borique; cette amide est très-soluble dans l'eau et l'alcool; elle est moins soluble dans l'éther. Elle ne contient pas d'eau de cristallisation. Elle fond entre 104° et 105° en donnant un liquide incolore qui se prend en une masse cristalline par le refroidissement. Cette amide se volatilise déjà à la température de 100° lorsqu'on la chauffe dans une étuve à cette température.

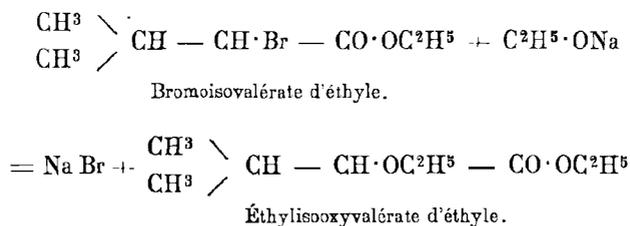
ACIDE ÉTHYLISOOXYVALÉRIANIQUE ET SES DÉRIVÉS.

L'étude que j'ai faite dans ce qui précède sur les acides éthyloxybutyrique et méthyloxybutyrique normaux m'a conduit à entreprendre l'étude des acides analogues dérivant de l'acide isooxyvalérique. J'ai suivi dans ces recherches les procédés qui m'avaient permis d'obtenir les acides éthyloxybutyrique et méthyloxybutyrique.

ÉTHYLISOOXYVALÉRATE D'ÉTHYLE.



Pour obtenir l'éthylisooxyvalérate d'éthyle on fait réagir sur l'éthylate de sodium en solution alcoolique du bromoisovalérate d'éthyle ; il se forme du bromure de sodium et de l'éthylisooxyvalérate d'éthyle, comme l'indique l'équation suivante :



Pour obtenir le bromoisovalérate d'éthyle employé dans ces recherches, on a opéré de la manière suivante. On prépare d'abord de l'acide bromoisovalérique en chauffant en tubes entre 110° et 120°, pendant 5 à 6 heures, comme l'ont indiqué Fittig et Clark (1), de l'acide valérianique

1) *Analen der Chemie und Pharmacie.* t CXXXIX, p. 199. — 1866.

ordinaire (1 molécule) avec du brome (2 molécules). Après refroidissement les tubes sont ouverts et leur contenu introduit rapidement dans un poids égal d'alcool absolu ; de cette manière on recueille la majeure partie de l'acide bromhydrique et on n'est pas incommodé par les vapeurs de cet acide. Le mélange est ensuite chauffé en vase clos à 100° pendant 3 jours. Après refroidissement le produit est additionné d'eau, lavé avec une solution faible de potasse et séché sur sulfate de cuivre. On obtient ainsi un mélange de bromure d'éthyle de bromoisovalérate d'éthyle avec une petite quantité d'isovalérate d'éthyle qu'on soumet à la distillation. Le bromure d'éthyle qui bout à 40° passe le premier, il forme environ la moitié du produit; on recueille ensuite séparément ce qui passe entre 40° et 150°, cette partie est principalement formée par de l'isovalérate d'éthyle; puis, lorsque la température atteint 150°, on arrête la distillation car le bromoisovalérate d'éthyle ne peut être distillé sans altération. Ce qui reste alors dans la cornue est formé essentiellement par du bromoisovalérate d'éthyle ne renfermant plus que très-peu d'isovalérate d'éthyle; c'est ce produit qu'on fait réagir sur l'éthylate de sodium pour obtenir l'éthylisooxyvalérate d'éthyle.

Quant aux liqueurs provenant du lavage du bromoisovalérate d'éthyle, on peut, après concentration en présence d'un léger excès de potasse, en retirer l'acide isooxyvalérique qu'elles contiennent en opérant comme je l'ai indiqué plus haut pour la préparation de cet acide.

Pour obtenir l'éthylisooxyvalérate d'éthyle, on traite l'éthylate de sodium par le bromoisovalérate d'éthyle. Pour cela, dans un ballon, en communication avec un réfrigérant à reflux contenant un litre d'alcool absolu, on introduit par petites portions 57 gr. de sodium et on achève la dissolution du métal en chauffant au bain marie. Après refroidissement on introduit lentement 515 gr. de bromoisovalérate d'éthyle. Il se produit immédiatement

une vive réaction, du bromure de sodium se précipite, en même temps la liqueur s'échauffe fortement et entre d'elle-même en ébullition. On termine la réaction en chauffant pendant 8 à 10 heures au bain-marie, l'appareil étant toujours en communication avec le réfrigérant à reflux. On distille ensuite pour séparer l'alcool, puis, après refroidissement, on traite par l'eau le résidu de la distillation formé par le bromure de sodium et l'éthylisooxyvalérate d'éthyle. Le bromure de sodium se dissout et l'éthylisooxyvalérate d'éthyle se rassemble à la partie supérieure du liquide; on le sépare, on le lave à l'eau, on le sèche sur carbonate de potasse et on le distille. La distillation commence vers 130°, mais la température atteint bientôt 155°, elle monte ensuite lentement jusqu'à 190°, mais sans présenter de point fixe, même après plusieurs rectifications.

On obtient ainsi un liquide mobile, plus léger que l'eau, doué d'une odeur agréable. Cet éther est soluble en toutes proportions dans l'alcool et l'éther; il est insoluble dans l'eau.

Soumis à l'analyse, cet éther a fourni les résultats suivants :

I. 0,426 gr. ont fourni 0,9875 gr. d'acide carbonique et 0,384 gr. d'eau.

II. 0,3595 gr. ont fourni 0,832 gr. d'acide carbonique et 0,336 gr. d'eau.

III. 0,3835 gr. ont fourni 0,892 gr. d'acide carbonique et 0,3425 gr. d'eau.

Ces nombres ne conduisent pas à la composition de l'éthylisooxyvalérate d'éthyle, mais ils indiquent que la composition de l'éther obtenu est intermédiaire entre celle de l'éthylisooxyvalérate d'éthyle et celle de l'isoan-gélate d'éthyle, comme le montre le tableau suivant. Je

démontrerai plus loin la présence de l'acide isoangélique dans le produit.

	Calculé.	Trouvé.			Calculé.
	$C^9H^{18}O^3$	I	II	III	$C^7H^{12}O^2$
C	61,99	63,22	63,12	63,43	65,62
H	9,76	10,01	10,38	9,92	9,38
O	28,25				25,00
	<hr/>				<hr/>
	100,00				100,00

Les rectifications successives auxquelles on a soumis cet éther étant restées impuissantes à fournir un produit pur, afin de déterminer d'une manière précise la nature de l'éther obtenu ainsi que celle de l'impureté qui l'accompagne, j'ai effectué la saponification du produit.

A cet effet, on introduit dans un ballon en communication avec un réfrigérant à reflux, volumes égaux de l'éther obtenu, d'alcool à 95° et de soude en solution dans l'eau marquant 40°. Après 3 à 4 heures d'ébullition, la saponification est complète. On évapore pour chasser l'alcool; on ajoute de l'eau, on neutralise exactement l'excès de soude par de l'acide sulfurique faible, on évapore à siccité et on reprend par l'alcool absolu. Le sulfate de soude reste insoluble et les sels organiques de soude se dissolvent. Après avoir chassé l'alcool et chauffé le sel à 150°, on en fait l'analyse.

I. 0,499 gr. du sel de soude obtenu comme il vient d'être indiqué après dessiccation laissèrent à l'incinération 0,194 gr. de carbonate de soude.

II. 0,565 gr. laissèrent dans les mêmes conditions 0,224 gr. de carbonate de soude.

Ces nombres conduisent à une composition intermédiaire entre celle de l'éthylisooxyvalérate de sodium et

celle de l'isovalérate de sodium, comme le montre le tableau suivant :

	Calculé.	Trouvé.		Calculé.
	$C^9H^{17}O^3Na$	I	II	$C^9H^{17}O^3Na$
Na	18,86	16,87	17,20	13,45

Dans le but d'effectuer la séparation des deux sels de sodium, j'ai transformé les sels de soude en sels de zinc.

A cet effet, on dissout dans l'eau le mélange des sels de soude et on ajoute à leur solution du sulfate de zinc cristallisé, deux fois environ le poids des sels de soude. Il se forme immédiatement un précipité gluant qui, par l'action de la chaleur, ne tarde pas à se rassembler en donnant naissance à une masse jaunâtre visqueuse, presque insoluble dans l'eau; on amène ensuite la liqueur à un petit volume. Après refroidissement, la masse visqueuse, devenue dure et cassante, se sépare facilement du liquide; celui-ci, par concentration, ne donne plus qu'un mélange de sulfate de soude et de sulfate de zinc.

On reprend la masse visqueuse par l'alcool, elle se dissout facilement et les sulfates qu'elle renferme restent insolubles. On amène par distillation la solution alcoolique à un petit volume; par refroidissement il se dépose des grains cristallins rayonnés et il reste une eau mère sirupeuse. On sépare ces cristaux. L'eau mère par concentration en laisse déposer de nouveau, on les sépare et après une nouvelle concentration il reste un sirop épais qui refuse de cristalliser.

Les cristaux obtenus par l'alcool ne représentent qu'une faible portion du produit, on les reprend afin de les purifier par plusieurs cristallisations dans ce liquide. On obtient ainsi un corps blanc, cristallisant dans l'alcool en mamelons rayonnés. Ce sel est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool. Il peut être séché à 110° ; enfin soumis à l'analyse, il a fourni les résultats suivants :

I. 0,299 gr. de ce sel laissèrent à l'incinération 0,092 gr. d'oxyde de zinc.

II. 0,545 gr. laissèrent dans les mêmes conditions 0,1635 gr. d'oxyde de zinc.

Ces nombres correspondent à la composition de l'isovalérate de zinc.

	Calculé.	Trouvé.	
		I	II
Zn	24,40	24,37	24,09

Ceci démontre que l'éther, obtenu en faisant réagir le bromoisovalérate d'éthyle sur l'éthylate de sodium, renfermait outre l'éthylisooxyvalérate d'éthyle et l'isoan-gélate d'éthyle une faible proportion d'isovalérate d'éthyle.

Quant au sirop qui refusait de cristalliser, après dessiccation à 105°, il se présente sous la forme d'une masse cassante, ayant l'aspect de la résine, se ramollissant déjà vers 35°. A 105° ce sel perd déjà un peu d'acide ; en outre il contient encore une petite quantité d'isovalérate de zinc qu'on ne peut séparer, de sorte que l'analyse ne fournit qu'un résultat approché.

A l'analyse ce sel de zinc, après dessiccation à 105° pendant 24 heures a fourni les résultats suivants :

0,424 gr. ont laissé à l'incinération 0,1065 gr. d'oxyde de zinc.

Ce qui montre que le sel de zinc provenant du sirop qui refuse de cristalliser après avoir déposé la plus grande partie de l'isovalérate de zinc qu'il renfermait est vraisemblablement formé pour les 2/3 environ par de l'éthylisooxyvalérate de zinc, comme le montre le tableau suivant.

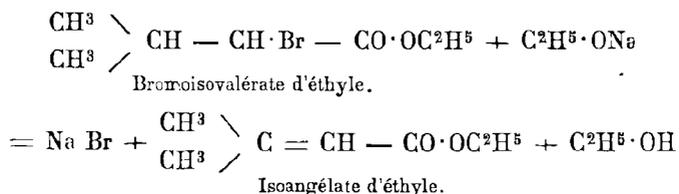
	Calculé.	Trouvé.	Calculé.
	(C ⁹ H ¹⁷ O ³) ₂ Zn		(C ⁵ H ⁷ O ²) ₂ Zn
Zn	18,33	20,16	24,77

Par conséquent l'éther obtenu en faisant réagir le bromoisovalérate d'éthyle sur l'éthylate de sodium est formé d'éthylisooxyvalérate d'éthyle et d'isoangélate d'éthyle, avec une petite quantité d'isovalérate d'éthyle, mais il est impossible de séparer l'un de l'autre ces éthers.

En décomposant par l'acide sulfurique faible le sel de zinc résineux et agitant avec de l'éther, on obtient après distillation de ce dissolvant un mélange d'acides éthylisooxyvalérique, isoangélique et isovalérique, possédant une mauvaise odeur, d'où l'acide isoangélique se dépose.

Comme jusqu'à présent il m'a été impossible d'obtenir pur l'acide éthylisooxyvalérique, je n'ai pas poussé plus loin l'étude de cet acide. Mais d'après ce qui précède, on ne peut mettre en doute la formation de l'acide éthylisooxyvalérique, sous la forme de son éther éthylrique dans l'action du bromoisovalérate d'éthyle sur l'éthylate de sodium; seulement on ne peut séparer de cet éther une notable proportion d'isoangélate d'éthyle qui l'accompagne toujours.

Quant à l'acide auquel je donne le nom d'acide isoangélique et qui se dépose en cristaux de sa solution dans l'acide éthylisooxyvalérique brut, il doit se produire à l'état d'éther d'éthylrique en même temps que l'éthylisooxyvalérate d'éthyle dans l'action du bromoisovalérate d'éthyle sur l'éthylate de sodium et prendre naissance d'après la formule suivante :



Cet éther isoangélique après saponification par la potasse, transformation du sel de potasse en sel de zinc et décomposition de ce dernier par l'acide sulfurique, fournit l'acide isoangélique cristallisé comme il a été dit plus haut.

L'acide isoangélique se présente en cristaux volumineux, transparents, peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et l'éther.

Ces cristaux soumis à l'analyse ont fourni les résultats suivants :

0,225 gr. ont fourni 0,1735 gr. d'eau et 0,493 gr. d'acide carbonique.

Ces nombres conduisent à la composition de l'acide isoangélique.

	Calculé	Trouvé.
C ⁵	60,00	59,75
H ⁸	8,00	8,56
O ²	32,00	
	<hr/>	
	100,00	

Cet acide neutralisé par la baryte, la liqueur évaporée à sec et le résidu chauffé à 120°, fournirent un sel de baryte dont 0,348 gr. laissèrent à l'incinération 0,2035 gr. de carbonate de baryte; ce qui correspond à la composition de l'isoangélate de baryte.

	Calculé.	Trouvé.
Ba	40,89	40,64

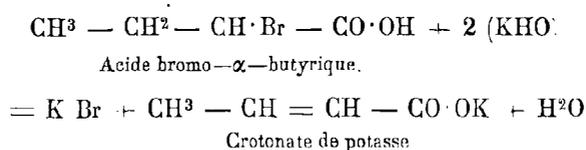
L'analyse de l'acide auquel j'ai donné le nom d'acide isoangélique ainsi que l'analyse du sel de baryte qu'il fournit fixent suffisamment la composition de l'acide obtenu.

Malheureusement je n'ai pas à ma disposition une quantité suffisante de ce produit pour en faire une étude complète.

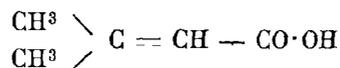
J'ai donné à ce nouvel acide le nom d'acide isoangélique car Hell et Lauber (1) ont obtenu l'acide crotonique normal en faisant agir l'acide bromobutyrique normal sur une

(1) Deutsche Chemische Gesellschaft, t. VII, p. 56; — 1874.

solution alcoolique de potassé. L'équation de la réaction est la suivante.



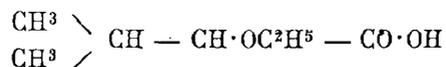
Comme l'acide que j'ai obtenu dérive de l'acide bromoisovalérique je lui ai donné la formule,



Aussitôt que j'aurai à ma disposition une quantité suffisante de cet acide isoangélique j'en ferai une étude plus complète.

L'acide isoangélique qui se produit dans les conditions que je viens d'indiquer est le même acide que M. Miller (1) a désigné sous le nom d'acide diméthylacrylique et qu'il a obtenu en oxydant par le permanganate de potasse les acides valérianique ordinaire et isobutyformique; ajoutant au produit de l'oxydation une quantité convenable d'acide sulfurique et distillant.

ACIDE ÉTHYLISOOXYVALÉRIQUE.



Un homologue de l'acide éthylisooxyvalérique, l'acide éthylisooxybutyrique a été obtenu par Hell et Waldbauer (2) en ajoutant lentement de l'acide bromoisobulyrique pur en solution alcoolique à une solution alcoolique de potasse; il se fait une vive réaction qui porte l'alcool à l'ébullition, et du bromure de potassium se précipite.

(1) Deutsche Chemische Gesellschaft. t. XI, p. 1526 et 2216. — 1878.

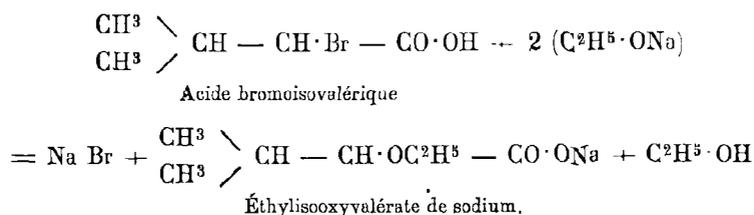
(2) Deutsche Chemische Gesellschaft, t. X, p. 448. — 1877.

On termine la réaction en chauffant au bain-marie, on sature la potasse par l'acide carbonique, on évapore à siccité et on met l'acide en liberté à l'aide de l'acide sulfurique faible.

Dans ce qui précède on a vu que les tentatives que j'avais faites pour obtenir l'acide éthylisooxyvalérique pur avaient complètement échoué; aussi j'ai cherché à produire l'acide éthylisooxyvalérique par une autre méthode.

Pour obtenir directement l'acide éthylisooxyvalérique, j'ai eu recours au procédé employé par Heintz (1) pour obtenir les acides méthylglycolique (méthoxacétique), éthylglycolique (éthoxacétique), isoamyglycolique (amoxacétique) etc. Ce procédé consiste à traiter le méthylate, l'éthylate, l'amylate de sodium par l'acide monochloracétique; il se forme du chlorure de sodium et du méthylglycolate, ou de l'éthylglycolate, ou de l'amylglycolate de sodium. On sépare le chlorure par l'alcool fort, on transforme le méthylglycolate de sodium, par exemple, en sel de zinc à l'aide du sulfate de zinc et on retire l'acide méthylglycolique du sel de zinc à l'aide de l'hydrogène sulfuré.

Pour obtenir l'acide éthylisooxyvalérique sans passer par le bromoisovalérate d'éthyle, on introduit lentement dans une solution alcoolique d'éthylate de sodium (2 molécules), de l'acide bromoisovalérique débarrassé d'acide bromhydrique (1 molécule); du bromure de sodium se précipite et de l'éthylisooxyvalérate de sodium et de l'alcool prennent naissance comme l'indique l'équation suivante:

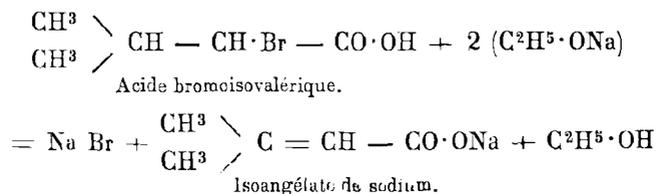


(1) Poggendorff's Annalen, t. CIX, p. 305, 331, 338, 489. — 1860.

Cette réaction donne lieu à une forte élévation de température et le mélange peut entrer en ébullition. On termine la réaction en maintenant pendant quelques heures le mélange à l'ébullition à l'aide d'un bain-marie, en ayant soin de faire refluer les vapeurs dans l'appareil. On se débarrasse ensuite de l'alcool par distillation, on reprend la masse par l'eau et on ajoute à la solution du sulfate de zinc afin de transformer l'éthylisooxyvalérate de sodium en éthylisooxyvalérate de zinc. On obtient ainsi une masse poisseuse fusible dans l'eau chaude, prenant un aspect résineux par le refroidissement et soluble dans l'alcool.

Contrairement à mon attente, l'analyse de ce sel de zinc, ainsi que les analyses des sels de sodium et de baryum obtenus à l'aide de l'acide retiré de ce sel de zinc ont démontré, qu'en traitant l'éthylate de sodium par l'acide bromoisovalérique, il se formait toujours un mélange d'éthylisooxyvalérate de sodium et d'isoangélate de sodium renfermant une très notable proportion de ce dernier sel et une petite quantité d'isovalérate de sodium, exactement comme en traitant l'éthylate de sodium par le bromoisovalérate d'éthyle.

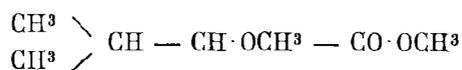
La grande quantité d'acide isoangélique (diméthylacrylique), qui accompagne toujours l'acide éthylisooxyvalérique dans la préparation de ce dernier acide, prend nécessairement naissance d'après l'équation suivante :



Aussi n'ayant pu parvenir à obtenir pur l'acide éthylisooxyvalérique, je n'ai pas poussé plus loin mes études sur cet acide, me réservant de les continuer ultérieurement.

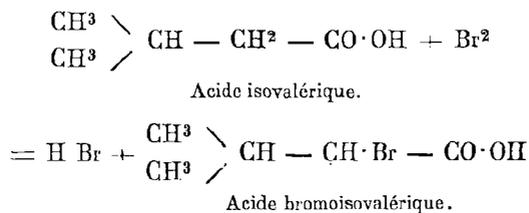
ACIDE MÉTHYLISOOXYVALÉRIQUE ET SES DÉRIVÉS.

N'ayant pu parvenir à obtenir dans un état de pureté convenable l'éthylisooxyvalérate d'éthyle et l'acide éthylisooxyvalérique, j'ai cherché à produire l'acide méthylisooxyvalérique en partant du méthylisooxyvalérate de méthyle.



Pour obtenir le méthylisooxyvalérate de méthyle, il faut faire réagir le bromoisovalérate de méthyle sur le méthylate de sodium; mais comme, à ma connaissance, le bromoisovalérate de méthyle n'a pas encore été décrit; je vais d'abord indiquer rapidement sa préparation et ses propriétés.

Pour préparer le bromoisovalérate de méthyle, on prépare d'abord de l'acide bromoisovalérique en chauffant pendant quelques heures en tubes, entre 110° et 120°, de l'acide isovalérianique privé d'eau avec du brome. Il se forme de l'acide bromhydrique et de l'acide bromoisovalérique d'après la formule suivante:



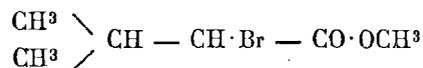
Après refroidissement, on ouvre les tubes et on introduit rapidement leur contenu dans de l'esprit de bois bien sec, environ les 4/5 du poids du contenu des tubes. On éthérifie

ensuite ce mélange en le chauffant en vase clos à 100° pendant deux jours. Il se forme du bromoisovalérate de méthyle et du bromure de méthyle. Après refroidissement on ajoute de l'eau glacée au mélange, les éthers se précipitent, on les sépare et on les distille au bain-marie pour séparer le bromure de méthyle qui bout à très basse température. Après la séparation du bromure de méthyle, on lave le résidu, formé principalement de bromoisovalérate de méthyle, avec une solution faible de potasse, puis on sèche cet éther sur chlorure de calcium et on le rectifie. Avant 165° il passe un produit riche en isovalérate de méthyle, on recueille ensuite séparément ce qui passe entre 160° et 175°. Ce produit a une réaction acide, on le lave de nouveau avec une eau alcaline, on le sèche et on le rectifie en ne recueillant que la partie qui distille entre 165° et 175°, mais la majeure partie de ce produit passe entre 168° et 172°; en n'éprouvant qu'une très faible altération.

L'éther ainsi obtenu constitue un liquide mobile, plus dense que l'eau, ayant pour densité à 19° 1,034. Son odeur n'est pas désagréable. Il est insoluble dans l'eau, mais il est soluble en toutes proportions dans l'alcool, l'esprit de bois et l'éther. Il présente souvent une légère coloration, due à la faible altération qu'il éprouve par la distillation.

Cet éther, sous une épaisseur de 20 centimètres, n'a pas d'action sur la lumière polarisée, et cependant l'acide isovalérique d'où il provenait agissait fortement sur la lumière polarisée; (il avait été préparé avec l'alcool amylique de fermentation).

Aussi comme cet éther est sans action sur la lumière polarisée je lui assignerai la formule suivante :



Soumis à l'analyse, cet éther a fourni les résultats suivants :

I. 0,637 gr. brûlés avec du chromate de plomb ont fourni 0,8665 gr. d'acide carbonique et 0,334 gr. d'eau.

II. 0,816 gr. chauffés à 180° en tube avec de l'acide nitrique et du nitrate d'argent fournirent 0,778 gr. de bromure d'argent.

III. 0,866 gr. fournirent dans les mêmes conditions 0,824 de bromure d'argent.

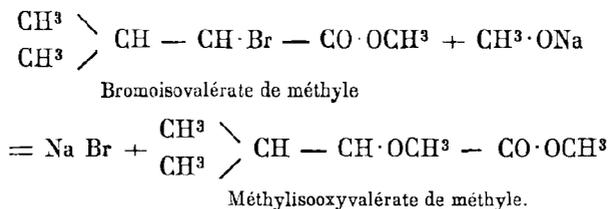
Ces nombres conduisent à la composition du bromoisovalérate de méthyle.

	Calculé.	Trouvé.		
		I	II	III
C ⁶	36,92	37,09		
H ¹⁴	5,64	5,82		
Br	41,03		40,57	40,48
O ²	16,41			
	100,00			

C'est avec le bromoisovalérate de méthyle ainsi préparé que j'ai cherché à produire le méthylisooxyvalérate de méthyle.

Pour obtenir le méthylisooxyvalérate de méthyle, on fait réagir le bromoisovalérate de méthyle sur le méthylate de sodium dissous dans l'esprit de bois. A cet effet, dans un ballon en communication avec un réfrigérant à reflux et renfermant 700 gr. d'esprit de bois parfaitement sec, on introduit par petites portions 70 gr. de sodium, le sodium se dissout d'abord rapidement, puis on termine la dissolution du métal en chauffant légèrement. Après refroidissement, on introduit lentement 535 gr. de bromoisovalérate de méthyle; il se fait une vive réaction qui porte le mélange à l'ébullition; il se forme du méthylisooxyvalérate de méthyle et du bromure de sodium;

celui-ci peu soluble dans l'esprit de bois se précipite. L'équation suivante exprime cette réaction :



Après avoir introduit tout le bromoisovalérate de méthyle, on chauffe au bain-marie pendant 6 heures environ afin de terminer la réaction, puis on distille au bain-marie pour séparer l'esprit de bois. Après refroidissement, on ajoute de l'eau au résidu de la distillation, le bromure de sodium se dissout et le méthylisooxyvalérate de méthyle se rassemble à la partie supérieure du liquide, on le lave, on le sèche sur carbonate de potasse et on le distille. La température s'élève rapidement jusqu'à 130°, puis elle s'élève lentement jusqu'à 160°, on recueille séparément ce qui passe entre 140° et 160°; cette portion, après plusieurs rectifications, fournit un liquide qui passe entre 145° et 155° sans présenter un point d'ébullition fixe.

L'éther ainsi obtenu constitue un liquide mobile, moins dense que l'eau. Il possède une odeur agréable. Il est très-peu soluble dans l'eau. Il se dissout en toutes proportions dans l'esprit de bois, l'alcool et l'éther.

Soumis à l'analyse, cet éther a fourni les résultats suivants :

I. 0,5295 gr. brûlés avec de l'oxyde de cuivre fournirent 0,452 gr. d'eau et 1,146 gr. d'acide carbonique.

II. 0,253 gr. fournirent 0,550 gr. d'acide carbonique et 0,225 gr. d'eau.

Ces nombres ne conduisent pas à la composition du méthylisooxyvalérate de méthyle. La composition de

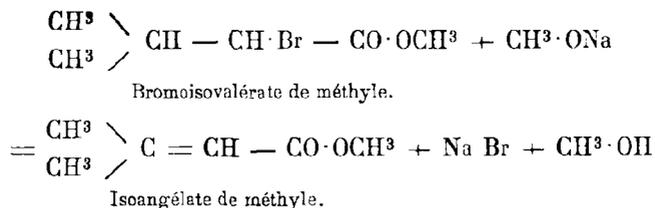
l'éther trouvé diffère notablement de celle du méthylisooxyvalérate de méthyle, comme le montrent les nombres suivants :

	Calculé.	Trouvé.	
		I	II
C ⁷	57,53	59,02	59,34
H ⁴	9,59	9,48	9,88
O ³	32,88		
	<hr/> 100,00		

D'après cela, l'éther obtenu comme il a été dit plus haut, en traitant le méthylate de sodium par le bromoisovalérate de méthyle, doit renfermer, outre le méthylisooxyvalérate de méthyle, un corps plus riche en carbone que ce dernier éther. Il m'a été impossible d'isoler, par distillations fractionnées, le méthylisooxyvalérate de méthyle du corps étranger qui l'accompagne. Ce corps étranger doit être de l'isoangélate (diméthylacrylate) de méthyle; en effet, j'ai montré précédemment qu'il se produit toujours une notable proportion d'isoangélate d'éthyle dans la préparation de l'éthylisooxyvalérate d'éthyle, et que ces deux éthers ne peuvent être séparés par distillation; par analogie, on peut donc admettre que le corps plus riche en carbone que le méthylisooxyvalérate de méthyle, qui se produit en même temps que cet éther, doit être de l'isoangélate de méthyle. La composition de l'éther obtenu est du reste intermédiaire entre celle de l'isoangélate (diméthylacrylate) de méthyle et celle du méthylisooxyvalérate de méthyle, comme le montre le tableau suivant :

	Calculé.	Trouvé.		Calculé.
		I	II	
	C ⁷ H ⁴ O ³			C ⁶ H ⁴ O ²
C	57,53	59,02	59,34	63,16
H	9,59	9,48	9,88	8,77
O	32,88			28,07
	<hr/> 100,00			<hr/> 100,00

La réaction qui donne naissance à la formation de l'isoangélate de méthyle dans la préparation du méthylisooxyvalérate de méthyle est la suivante :



ACIDES AMIDÉS DE L'ACIDE ISOOXYVALÉRIQUE.

On ne connaît qu'un acide amidé dérivé de l'acide isovalérique, cet acide amidé est la butalanine ou acide amidoisovalérique.

La butalanine a été découverte en même temps que la leucine dans le pancreas et la rate de bœuf par Gorup Besanez (1). Il éprouva beaucoup de difficultés à séparer le butalanine de la leucine; néanmoins il lui fut possible de constater que ce corps pouvait cristalliser et donner des combinaisons cristallisées avec les acides.

Clark et Fittig (2) obtinrent l'acide amidoisovalérique en traitant l'acide bromoisovalérique à 100°, pendant 24 heures, par une solution aqueuse concentrée d'ammoniaque, chassant l'excès d'ammoniaque, faisant bouillir avec de l'hydrate de plomb pour décomposer le bromhydrate d'ammoniaque, traitant la solution par l'hydrogène sulfuré et faisant cristalliser. Ils firent ensuite une étude

(1) Annalen der Chemie und Pharmacie, t. LXXXXVIII, p. 1. — 1856.

(2) Annalen der Chemie und Pharmacie, t. CXXXIX, p. 199. — 1866.

approfondie des combinaisons de cet acide amidé avec les acides et les oxydes.

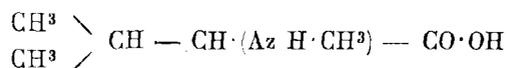
Cahours (1) a annoncé avoir obtenu un corps doué des propriétés des acides amidés en traitant l'acide bromoisovalérique par une solution d'ammoniaque dans l'alcool absolu.

Enfin, Schlebusch (2) a obtenu l'acide amidoisovalérique en chauffant à 120° une solution alcoolique d'ammoniaque avec de l'acide chlorovalérique.

Je me suis proposé de chercher à obtenir d'autres acides amidés de l'acide isovalérique à l'aide des ammoniacs composées, comme je l'ai fait pour les acides amidés de l'acide α -oxybutyrique; dans ce qui va suivre, je vais décrire les acides méthylamidoisovalérique, éthylamidoisovalérique, phénylamidoisovalérique et leurs dérivés.

ACIDE MÉTHYLAMIDOISOVALÉRIQUE ET SES DÉRIVÉS.

ACIDE MÉTHYLAMIDOISOVALÉRIQUE.

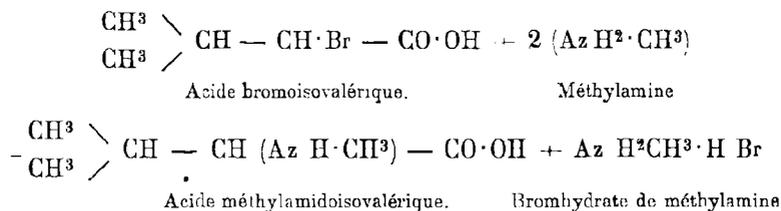


Pour obtenir l'acide méthylamidoisovalérique, on ajoute lentement une molécule d'acide bromoisovalérique dans une solution refroidie, aqueuse et concentrée de monométhylamine pure, (préparée à l'aide de la diméthylloxamide) contenant de 2 à 3 molécules de cette base. La réaction donne lieu à un fort dégagement de chaleur, aussi doit-on refroidir le mélange afin d'éviter une perte de méthylamine; en même temps, il se forme du bromhy-

(1) Comptes-rendus, t. LIV, p. 506. — 1862.

(2) Annalen der Chemie und Pharmacie, t. CXXXI, p. 322. — 1867.

drate de monométhylamine et de l'acide méthylamidoisovalérique, comme l'indique la formule suivante :



Pour terminer la réaction, on porte, pendant plusieurs heures, le mélange à l'ébullition dans un appareil à reflux, disposé de manière à recueillir la méthylamine gazeuse qui s'échappe, afin de pouvoir faire agir de nouveau cette base sur le mélange. On ajoute ensuite un excès de baryte caustique en solution, de manière à décomposer le bromhydrate de méthylamine et on fait bouillir tant qu'il se dégage de la méthylamine. Puis on précipite exactement la baryte par l'acide sulfurique faible et on évapore la liqueur au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse, par refroidissement elle ne cristallise pas. Ce sirop, essentiellement formé par du bromhydrate d'acide méthylamidoisovalérique, est additionné d'eau puis traité à une douce chaleur par du carbonate d'argent en léger excès. Lorsque la liqueur ne précipite plus par le nitrate d'argent, on filtre pour séparer le bromure d'argent, et dans la liqueur on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré pour enlever une petite quantité d'argent dissous, on filtre et on évapore au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse et formation d'une pellicule à la surface. Par refroidissement, on obtient un dépôt cristallin sous forme de croutes. Enfin, on termine la dessiccation dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique. On obtient ainsi une masse pâteuse qu'on reprend par l'alcool à 94° bouillant; par refroidissement il se dépose un corps cristallin qu'on purifie par plusieurs cristallisations dans l'alcool.

Ce corps, soumis à l'analyse, a fourni les résultats suivants :

I. 0,445 gr. ont fourni par la combustion 0,408 gr. d'eau et 0,889 d'acide carbonique.

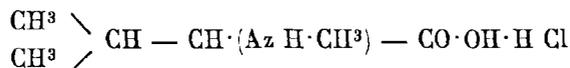
II. 0,667 gr. fournirent 61^{cc} d'azote à la température de 11° et sous la pression de 753^{mm}.

Ces nombres conduisent à la composition de l'acide méthylamidoisovalérique.

	Calculé.	Trouvé.	
		I	II
C ^s	54,96	54,48	
H ¹³	9,92	10,18	
Az	10,69		10,78
O ^z	24,13		
	100,00		

L'acide méthylamidoisovalérique s'obtient par cristallisation dans l'alcool sous la forme d'une poudre cristalline d'un blanc éclatant, très-légère. Cet acide est très-soluble dans l'eau, modérément soluble dans l'alcool bouillant, beaucoup moins dans l'alcool froid; il est insoluble dans l'éther. Il rougit très-faiblement le tournesol. Sa saveur est faiblement sucrée. La solution aqueuse de l'acide méthylamidoisovalérique ne trouble ni le nitrate d'argent ni le nitrate mercurieux; ces sels, même à l'ébullition, ne sont pas réduits. Cet acide peut être chauffé à 120° sans s'altérer, mais fortement chauffé, il se sublime sans fondre et sans noircir mais en s'altérant cependant et en dégageant une odeur ammoniacale.

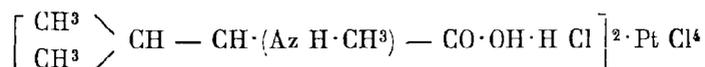
CHLORHYDRATE D'ACIDE MÉTHYLAMIDOISOVALÉRIQUE.



Le chlorhydrate d'acide méthylamidoisovalérique s'obtient en dissolvant l'acide méthylamidoisovalérique dans

un léger excès d'acide chlorhydrique étendu, évaporant à une douce chaleur et abandonnant longtemps dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique. On obtient un sirop très-épais qui finit à la longue par cristalliser en se prenant en masse. Ce chlorhydrate est très soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther.

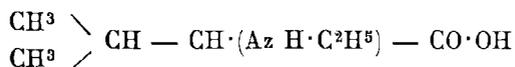
CHLOROPLATINATE D'ACIDE MÉTHYLAMIDOISOVALÉRIQUE.



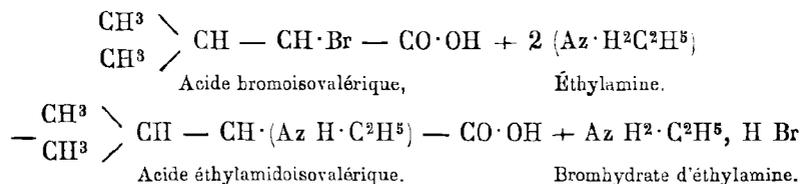
Lorsqu'on ajoute un excès de chlorure de platine dissous à une solution de chlorhydrate d'acide méthylamidoisovalérique, qu'on évapore à une douce chaleur et qu'on abandonne la liqueur sirupeuse dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique ; il ne se forme pas de cristaux même après un mois d'abandon au-dessus de l'acide sulfurique.

ACIDE ÉTHYLAMIDOISOVALÉRIQUE ET SES DÉRIVÉS.

ACIDE ÉTHYLAMIDOISOVALÉRIQUE.



L'acide éthylamidoisovalérique s'obtient de la même manière que l'acide méthylamidoisovalérique en faisant réagir l'acide bromoisovalérique sur l'éthylamine ; il se forme du bromhydrate d'éthylamine et de l'acide éthylamidoisovalérique. Cette réaction est exprimée par la formule suivante :



Pour préparer l'acide éthylamidoisovalérique, on ajoute lentement de l'acide bromoisovalérique (1 molécule) à une solution refroidie, aqueuse, très concentrée de monoéthylamine pure (préparée à l'aide de la diéthylxamide), et renfermant de 2 à 3 molécules de cette base. Cette opération produit un dégagement de chaleur qui porte le mélange à l'ébullition; on termine la réaction en maintenant l'ébullition plusieurs heures à l'aide d'un réfrigérant à reflux, disposé de manière à éviter toute perte d'éthylamine. La réaction terminée, on additionne le mélange d'un excès d'une solution de baryte caustique et on distille tant qu'il se dégage de l'éthylamine. On précipite ensuite exactement la baryte par de l'acide sulfurique faible, on filtre et on évapore à consistance sirupeuse. Ce sirop très acide est formé principalement par du bromhydrate d'acide éthylamidoisovalérique, on l'étend de beaucoup d'eau et on le traite par du carbonate d'argent; il se forme du bromure d'argent et l'acide éthylamidoisovalérique est mis en liberté. Lorsque la liqueur ne précipite plus par le nitrate d'argent, on sépare par le filtre le bromure d'argent et on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la liqueur afin d'en séparer une petite quantité d'argent dissous; on filtre de nouveau et on évapore au bain-marie jusqu'à sec. En reprenant à l'ébullition par l'alcool à 94° on obtient après quelques cristallisations dans ce dissolvant un corps cristallisé parfaitement pur. Ce corps soumis à l'analyse a fourni les résultats suivants :

I. 0,258 gr. de ce corps séché à 110° fournirent 0,5145 gr. d'acide carbonique et 0,251 gr. d'eau.

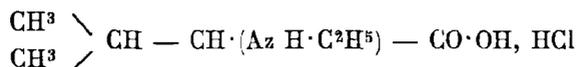
II. 0,540 gr. fournirent 45^{cc} d'azote à la température de 12° et sous la pression de 754,5^{mm}.

Ces nombres conduisent à la composition de l'acide éthylamidoisovalérique.

	Calculé.	Trouvé.	
		I	II
C ⁷	57,93	57,56	
H ¹⁵	10,34	10,81	
Az	9,66		9,81
O ²	22,07		
	100,00		

L'acide éthylamidoisovalérique s'obtient par cristallisation dans l'alcool sous la forme d'une poudre blanche cristalline qui sous le microscope se montre formée de très fines aiguilles groupées. Cet acide est très soluble dans l'eau, il est peu soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther. L'acide éthylamidoisovalérique est beaucoup moins soluble dans l'eau et l'alcool que les acides méthylamido- α -butyrique, éthylamido- α -butyrique et méthylamidoisovalérique décrits plus haut. Il est neutre au tournesol. Sa saveur est à peine sucrée. La solution de cet acide ne réduit pas le nitrate d'argent même à l'ébullition. Il est sans action à froid sur le nitrate mercurieux mais il réduit faiblement ce sel à l'ébullition. Il peut être chauffé à 110° sans s'altérer; mais fortement chauffé il se volatilise sans fondre et sans noircir en s'altérant légèrement et en dégageant des vapeurs ammoniacales.

CHLORHYDRATE D'ACIDE ÉTHYLAMIDOISOVALÉRIQUE.



Le chlorhydrate d'acide éthylamidoisovalérique s'obtient en dissolvant l'acide éthylamidoisovalérique dans un léger excès d'acide chlorhydrique étendu, évaporant à une douce chaleur jusqu'à consistance sirupeuse et abandonnant le sirop dans le vide au-dessus de l'acide

sulfurique. Le chlorhydrate d'acide éthylamidoisovalérique se dépose en cristaux mal formés. Il est excessivement soluble dans l'éther. Ce chlorhydrate n'attire pas l'humidité de l'air. Il peut être séché à 110° sans s'altérer, chauffé plus fortement il fond en dégageant de l'acide chlorhydrique.

Soumis à l'analyse, ce chlorhydrate a fourni les résultats suivants :

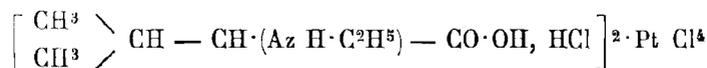
I. 0,328 gr. fournirent 0,265 gr. de chlorure d'argent.

II. 0,585 gr. donnèrent 38^{cc} d'azote à la température de 12° et sous la pression de 758,5^{mm}.

Ces nombres conduisent à la composition du chlorhydrate d'acide éthylamidoisovalérique.

	Calculé.	Trouvé.	
		I	II
C ⁷	46,28		
H ¹⁶	8,82		
Az	7,71		7,69
Cl	19,56	19,83	
O ²	17,63		
	100,00		

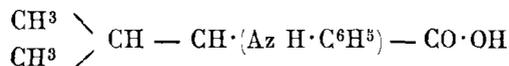
CHLOROPLATINATE D'ACIDE ÉTHYLAMIDOISIVALÉRIQUE.



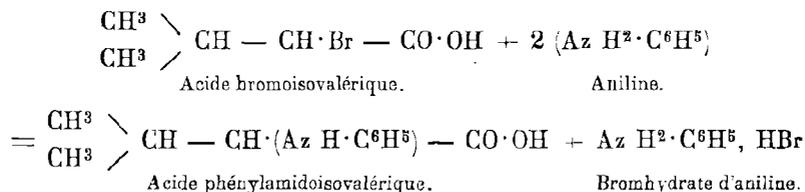
Lorsqu'on ajoute un excès de chlorure de platine à une solution de chlorhydrate d'acide éthylamidoisovalérique, qu'on évapore à une douce chaleur et qu'on abandonne la liqueur sirupeuse dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, elle finit par se prendre en une masse solide mamelonnée; cette masse traitée par l'alcool étheré se dissout complètement. Cependant je pense qu'en opérant sur une quantité assez notable de substance on parviendrait à obtenir des cristaux.

ACIDE PHÉNYLAMIDOISOVALÉRIQUE ET SES DÉRIVÉS.

ACIDE PHÉNYLAMIDOISOVALÉRIQUE.



Pour obtenir l'acide phénylamidoisovalérique, on fait réagir l'acide bromoisovalérique sur l'aniline ; il se forme de l'acide phénylamidoisovalérique et du bromhydrate d'aniline ; l'équation de la réaction est la suivante :



Pour préparer l'acide phénylamidoisovalérique on dissout l'aniline (2 molécules) dans environ le même poids d'éther sec puis on ajoute par petites portions l'acide bromoisovalérique (1 molécule) ; la réaction se fait immédiatement en produisant une légère élévation de température. On distille ensuite l'éther au bain-marie puis on termine la réaction en maintenant pendant deux heures environ la masse à une température de 130°, à l'aide d'un bain d'huile. Après refroidissement on traite le produit de la réaction par environ son poids d'eau chaude, qui dissout le bromhydrate d'aniline très soluble dans l'eau et laisse une masse visqueuse insoluble. Après refroidissement, on sépare la solution de bromhydrate d'aniline de la masse visqueuse, on évapore à sec cette solution et on reprend par l'éther. Le bromhydrate d'aniline reste insoluble. La solution éthérée est distillée et le résidu formé par une substance visqueuse est épuisé à plusieurs reprises par l'eau bouillante qui laisse insoluble une substance poisseuse. La masse visqueuse, obtenue comme

il a été dit plus haut en traitant par l'eau le produit brut de la réaction pour en séparer le bromhydrate d'aniline, est épuisée à plusieurs reprises par l'eau bouillante qui laisse insoluble la même substance poisseuse que celle dont il a déjà été question plus haut. Toutes les liqueurs d'épuisement par l'eau sont concentrées; par refroidissement elles laissent déposer une substance cristalline souillée par un peu de matière visqueuse. Par plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante on se débarrasse de cette impureté et on obtient finalement une substance cristallisée en lamelles incolores. Ce corps soumis à l'analyse a donné les résultats suivants :

I. 0,306 gr. de ce corps fournirent 0,231 gr. d'eau et 0,7625 gr. d'acide carbonique.

II. 0,244 gr. fournirent 0,183 gr. d'eau et 0,609 gr. d'acide carbonique.

III. 0,515 gr. ont fourni 34^{cc},5 d'azote à la température de 20°,5 et sous la pression de 752^{mm}.

Ces nombres conduisent à la composition de l'acide phénylamidoisovalérique.

		Trouvé.		
	Calculé.	I	II	III
C ¹¹	68,39	67,96	68,07	
H ¹⁵	7,77	8,38	8,29	
Az	7,26			7,55
O ²	6,58			
	<hr/>			
	100,00			

L'acide phénylamidoisovalérique se présente sous la forme de lamelles cristallines, incolores, brillantes; ces lamelles sous le microscope ont un aspect écailleux. Cet acide brunit à la lumière; il peut être chauffé à 110° sans s'altérer et sans fondre; chauffé plus fortement, il fond en un liquide peu coloré qui se solidifie par le refroidissement

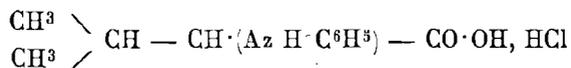
en donnant naissance à une masse cristalline; chauffé plus fortement encore il entre en ébullition, une partie se sublime en reprenant l'état cristallin.

L'acide phénylamidoisovalérique est à peine soluble dans l'eau froide, il est un peu plus soluble dans l'eau bouillante qui dissout par litre de 6 à 7 gr. de cet acide; il est très soluble dans l'esprit de bois, l'alcool et l'éther. La solution aqueuse de cet acide présente une légère réaction acide. L'acide chlorhydrique étendu le dissout facilement.

Le nitrate d'argent même à froid est réduit immédiatement par l'acide phénylamidoisovalérique. Lorsqu'on ajoute quelques gouttes de nitrate d'argent à une solution aqueuse et froide de cet acide, il se forme un léger précipité blanc, ce précipité change presque immédiatement de couleur, il passe au brun marron et devient presque noir en quelques minutes.

Le nitrate mercurieux précipite en blanc la solution aqueuse de l'acide phénylamidoisovalérique, mais le précipité ne tarde pas à devenir gris et la réduction a lieu aussi à froid en quelques minutes, comme celle du nitrate d'argent.

CHLORHYDRATE D'ACIDE PHÉNYLAMIDOISOVALÉRIQUE.



L'acide phénylamidoisovalérique se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique étendu; cette solution évaporée dans le vide laisse déposer des cristaux ayant la forme d'aiguilles groupées.

Soumis à l'analyse, ces cristaux ont fourni les résultats suivants :

I. 0,262 gr. de ces cristaux chauffés en tube à 180° avec du nitrate d'argent et de l'acide nitrique ont fourni 0,163 gr. de chlorure d'argent. (Pour doser le chlore

contenu dans le chlorhydrate d'acide phénylamidoisovalérique, on a été obligé d'avoir recours au procédé de Carius pour le dosage du chlore dans les substances organiques, car on ne peut employer le procédé que l'on suit ordinairement pour doser le chlore dans les chlorures, à cause de la réduction qu'éprouve le nitrate d'argent en présence de l'acide phénylamidoisovalérique).

II. 0,507 gr. ont fourni 28^{cc} d'azote à la température de 17° et sous la pression de 754^{mm}.

III. 0,2335 gr. brûlés avec du chromate de plomb ont fourni 0,4905 gr. d'acide carbonique et 0,161 gr. d'eau.

Ces nombres conduisent à la composition du chlorhydrate d'acide phénylamidoisovalérique.

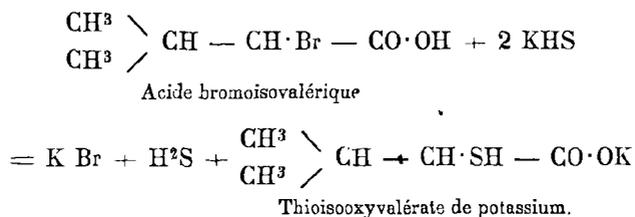
	Calculé.	Trouvé.		
		I	II	III
C ⁴⁴	57,52			57,29
H ¹⁶	6,97			7,66
Az	6,10		6,34	
Cl	15,47	15,39		
O ²	13,94			
	100,00			

Le chlorhydrate d'acide phénylamidoisovalérique se présente sous la forme de fines aiguilles groupées formant des mamelons rayonnés, il ne renferme pas d'eau de cristallisation. Ce sel est très-soluble dans l'eau et l'alcool; il est presque insoluble dans l'éther. Chauffé entre 100° et 110°, il se ramollit et s'altère. Il brunit à la lumière.

ACIDES THIOISOOXYVALÉRIQUE
ET THIODISOOXYVALÉRIQUE.

Il me reste, pour terminer l'étude des dérivés de l'acide isooxyvalérique faite parallèlement à celle des dérivés de l'acide α -oxybutyrique, à faire connaître mes recherches sur les acides thioisooxyvalérique et thiodisooxyvalérique.

Pour obtenir l'acide thioisooxyvalérique, on fait réagir sur le sulfhydrate de potassium, l'acide bromoisovalérique ; il se forme du bromure de potassium, du thioisooxyvalérate de potassium et de l'hydrogène sulfuré. L'équation de la réaction est la suivante :



Pour cela, dans 122 gr. de sulfhydrate de potassium en solution aqueuse concentrée, on introduit lentement 153 gr. d'acide bromoisovalérique. Il se fait une vive réaction ; mais elle est moins énergique que celle qui se produit lorsqu'on verse de l'acide bromobutyrique normal dans du sulfhydrate de potassium. A chaque addition d'acide bromoisovalérique, il se produit un abondant dégagement d'hydrogène sulfuré ; ce dégagement d'hydrogène sulfuré se continue tout le temps que dure l'introduction de l'acide bromoisovalérique. En même temps la liqueur s'échauffe fortement et prend une couleur jaune analogue à celle des polysulfures alcalins.

Lorsque tout l'acide est introduit, on porte la liqueur à

l'ébullition pour chasser l'hydrogène sulfuré, en même temps il se produit une odeur de mercaptan; puis on évapore au bain-marie jusqu'à pellicule. Pendant l'évaporation, la coloration jaune disparaît. Par le refroidissement, il se fait une abondante cristallisation de bromure de potassium; qu'on sépare; par concentration des eaux mères on obtient un nouveau dépôt de bromure, on continue les concentrations jusqu'à ce que le liquide n'en dépose plus. Le produit ainsi obtenu à une consistance sirupeuse, on l'étend d'eau et on y ajoute une quantité convenable d'acide sulfurique étendu, afin de décomposer le thioisooxyvalérate de potassium formé. Il se produit immédiatement une huile jaunâtre qui, suivant la concentration de la liqueur, se rassemble tantôt à la surface, tantôt à la partie inférieure du liquide. Dans tous les cas, on agite à plusieurs reprises avec de l'éther qui s'empare de l'acide mis en liberté. L'éther est distillé et le résidu additionné d'eau, dans laquelle il est insoluble; puis on chauffe plusieurs jours au bain-marie, en ajoutant de l'eau à mesure qu'elle s'évapore, pour chasser complètement l'éther, ainsi qu'une petite quantité d'acide isovalérienique, provenant de l'acide bromoisovalérienique, qu'on ne peut obtenir complètement exempt d'acide isovalérique. Enfin on décante l'eau qui surnage le produit, on le dessèche au bain-marie, puis dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique.

On obtient ainsi une masse jaune brunâtre presque solide, ayant une consistance qui rappelle celle de la térébenthine, et possédant une odeur très-repoussante. Cet acide est presque insoluble dans l'eau chaude, mais il est très-soluble dans l'éther, l'alcool et l'esprit de bois. Par une douce chaleur, il se liquéfie facilement en passant insensiblement de l'état presque solide à l'état liquide. Il est plus lourd que l'eau.

Ce corps soumis à l'analyse a fourni les résultats suivants

I. 0,6585 gr. de cet acide, après parfaite dessiccation dans

le vide sous une très-faible épaisseur, furent chauffés dans un tube fermé avec de l'acide nitrique à 180°, d'après le procédé de Carius, pour le dosage du soufre; ils fournirent 1,006 de sulfate de baryte correspondant à 0,13816 gr. de soufre.

II. 0,443 gr. du même acide brûlés avec du chromate de plomb, fournirent 0,7545 gr. d'acide carbonique et 0,3145 d'eau.

Ces nombres conduisent pour le corps obtenu à une composition intermédiaire entre celle de l'acide thioisooxyvalérique et celle de l'acide thiodiisooxyvalérique comme le montre le tableau suivant :

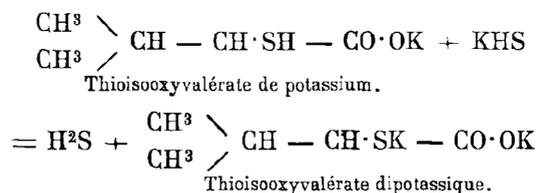
	Calculé.	Trouvé.		Calculé.
	$C^5H^{10}O^2S$	I II		$C^{10}H^{18}O^4S$
C	44,78		46,45	51,28
H	7,46		7,88	7,69
S	23,88	20,98		13,67
O	23,88			27,36
	<hr/>			<hr/>
	100,00			100,00

Ces nombres montrent en outre que l'acide thioisooxyvalérique doit dominer dans le mélange. Les conditions dans lesquelles on s'est placé, étant analogues à celles dans lesquelles s'était trouvé Claesson, en préparant l'acide thioglycolique (1), qui a montré que, même en se plaçant dans les conditions les plus favorables, c'est-à-dire en versant l'acide chloracétique dans le sulphydrate de potassium, il se produisait toujours de 30 % à 40 % d'acide thiodiglycolique; on devait s'attendre, par analogie avec l'acide thioglycolique, à ce qu'une certaine quantité d'acide thiodiisooxyvalérique prit naissance en même temps que l'acide thioisooxyvalérique dans la préparation de ce dernier acide. C'est en effet ce à quoi conduit l'analyse du produit,

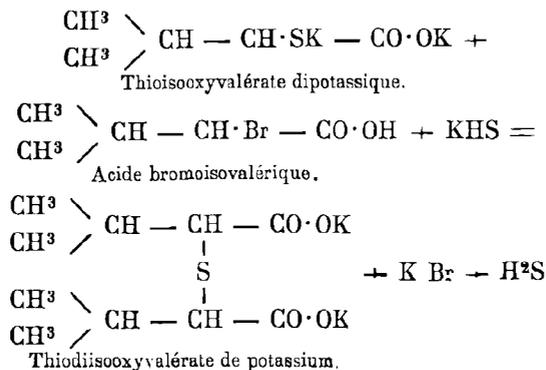
(1) Annalen der Chemie, t. CLXXXVII, p. 113. — 1877.

qui montre qu'il y a environ 30 % d'acide thiodiisooxyvalérique dans l'acide thioisooxyvalérique produit. En effet un mélange de 70 % d'acide thiodiisooxyvalérique et de 30 % d'acide thioisooxyvalérique doit contenir 20,82 % de soufre et 46,72 % de carbone; on a trouvé 20,98 % de soufre et 46,45 % de carbone.

La formation d'acide thiodiisooxyvalérique en même temps que celle de l'acide thioisooxyvalérique peut s'expliquer de la manière suivante : une portion du thioisooxyvalérate de potassium formé doit réagir sur le sulfhydrate de potassium pour donner naissance à du thioisooxyvalérate dipotassique et à de l'hydrogène sulfuré comme le montre l'équation suivante :

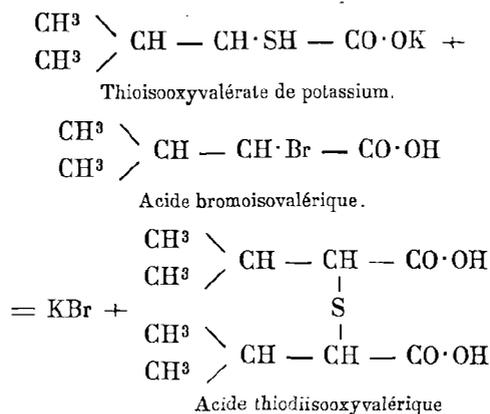


Puis l'acide bromoisooxyvalérique doit réagir sur le thioisooxyvalérate dipotassique pour former du bromure de potassium et du thiodiisooxyvalérate acide de potassium, lequel, en réagissant sur du sulfhydrate de potassium, doit donner naissance à du thiodiisooxyvalérate de potassium et à de l'hydrogène sulfuré. L'équation suivante représente le résultat final de ces deux réactions.



Toutes ces réactions doivent se faire simultanément, et on doit admettre par analogie avec l'acide thioglycolique qu'il doit en être de même dans la préparation de l'acide thioisooxyvalérique; car Claesson a montré que le thioglycolate de potassium décompose le sulfhydrate de potassium en donnant de l'hydrogène sulfuré et du thioglycolate dipotassique qu'il est parvenu à isoler. Il admet que la formation du thiodiglycolate de potassium est due à l'action de l'acide monochloracétique sur le thioglycolate dipotassique.

La formation de l'acide thiodiisooxyvalérique peut s'expliquer sans avoir recours à la formation d'un sel basique; on peut admettre que l'acide bromoisovalérique réagit sur le thioisooxyvalérate de potassium en donnant naissance à de l'acide thiodiisooxyvalérique et à du bromure de potassium; l'équation suivante exprime cette réaction.



L'acide thiodiisooxyvalérique réagit ensuite sur deux molécules de sulfhydrate de potassium pour donner naissance à de l'hydrogène sulfuré et à du thiodiisooxyvalérate de potassium.

C'est même là la réaction qui doit se produire lorsqu'on verse le sulfhydrate de potassium dans l'acide bromoisovalérique. On sait du reste que Claesson a montré qu'en

versant le sulfhydrate de potassium dans l'acide monochloracétique, il se formait une plus grande quantité d'acide thiodiglycolique que d'acide thioglycolique.

Jusqu'à présent il m'a été impossible de séparer les acides thioisooxyvalérique et thiodiisooxyvalérique; contrairement à ce qui a lieu pour les thioglycolate et thiodiglycolate de potassium, les sels de potassium des nouveaux acides sont complètement solubles dans l'alcool et les autres tentatives faites pour isoler ces acides ne m'ont pas réussi.

J'indiquerai seulement que les sels que ces nouveaux acides forment avec le potassium et le sodium sont très solubles dans l'eau et l'alcool; que ceux que l'on obtient avec la baryte sont moins solubles dans l'eau et l'alcool que les précédents; enfin que les sels de plomb et d'argent de ces acides sont blancs, insolubles dans l'eau, l'alcool et les acides étendus.

Vu et approuvé :

Lille, le 20 octobre 1879.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

C. VIOLETTE.

Vu et permis d'imprimer :

Douai, le 24 octobre 1879.

Le Recteur de l'Académie de Douai.

P. FONCIN.

SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

1^o Spectroscopie.

2^o Polarisation rotatoire.

Vu et approuvé :

Lille, le 20 octobre 1879.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

C. VIOLLETTE.

Vu et permis d'imprimer :

Douai, le 24 octobre 1879.

Le Recteur de l'Académie de Douai,

P. FONCIN.