

vitesse d'oxydation et l'aptitude à l'inflammation d'un mélange carburé devraient être accrues par une addition d'hydrogène.

Le tableau ci-dessus rassemble quelques-unes des mesures cinétiques faites sur divers mélanges de pentane et d'oxygène additionnés ou non d'hydrogène. Il y figure, pour chaque essai, la vitesse maximum  $W_m$  (en millimètres de mercure par minute) atteinte durant l'oxydation et le temps  $\tau_m$  (en secondes) au bout duquel cette vitesse est atteinte.

Ces résultats montrent que *l'hydrogène, gaz combustible, s'oppose à l'oxydation et à l'inflammation du pentane, alors qu'un gaz inerte, l'azote, facilite cette combustion dans les mêmes conditions*. L'hydrogène inhibe donc l'oxydation du pentane dans le domaine de pression et de température soumis à l'investigation. Cet effet inhibiteur est particulièrement prononcé entre 260 et 280°. Or c'est dans le même intervalle de températures que diminuent très rapidement les conditions de pression nécessaires à l'apparition du phénomène explosif. C'est à ce moment que la probabilité de ramification des chaînes augmente brusquement. L'action inhibitrice de l'hydrogène se manifeste donc sur les réactions de ramification des chaînes. Quand ces réactions sont peu efficaces, vers 240-250°, l'inhibition par l'hydrogène est faible. Elle augmente ensuite avec l'importance de la ramification (260 à 280°). Mais au delà de 280°, la probabilité des réactions de ramification devient trop grande pour que l'hydrogène demeure un obstacle sérieux ; des quantités mêmes considérables de ce gaz n'exercent plus guère d'inhibition. Dans tous les cas examinés, l'action inhibitrice croît d'abord très rapidement avec le volume d'hydrogène ajouté, puis de plus en plus lentement.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la nitration de quelques hydrocarbures paraffiniques normaux.* Note de MM. THADÉE URBAŃSKI et MARION SŁOŃ.

Les recherches sur la nitration des hydrocarbures paraffiniques, commencées par Konowalow en 1893 et poursuivies depuis (¹), ont montré

(¹) M. KONOWALOW, *J. Rus. Chem. Soc.*, 23, 1893, p. 472; 31, 1899, p. 57; *Ber. d. chem. Ges.*, 28, 1895, p. 1855; W.L. MARKOWNIKOW, *J. Rus. Chem. Soc.*, 31, 1898, p. 523, 530; *Ber. d. chem. Ges.*, 33, 1900, p. 1906; R.A. WORSTALL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 20, 1898, p. 202; F.E. FRANCIS et SIDNEY YOUNG, *J. Chem. Soc.*, 73, 1898, p. 928; H.B. HASS, E.B. HODGE, B.M. VANDERBILD, U.S. PAT., 1967667, 1933; P. SCHORIGIN et TOPTSCHIEW, *Ber. d. chem. Ges.*, 67, 1934, p. 1362.

que les plus faciles à nitrer sont ceux qui contiennent un carbone tertiaire. Les hydrocarbures normaux s'y prêtent beaucoup plus difficilement, mais il est possible d'obtenir les dérivés nitrés des hydrocarbures à chaîne plus longue que le pentane. Jusqu'à présent on n'avait pu réussir à nitrer les hydrocarbures à chaîne plus courte.

Dans le présent travail, nous décrivons un procédé de préparation directe des dérivés nitrés des hydrocarbures tels que le méthane et le *n*-propane.

La méthode est basée sur la nitration de l'hydrocarbure par les oxydes d'azote en phase gazeuse :

Après avoir mélangé le plus parfaitement possible les vapeurs sèches de  $\text{N}^2\text{O}_4$  et de l'hydrocarbure, on fait passer le tout dans un tube de verre, rempli d'anneaux de verre, placé à l'intérieur d'un four électrique qui le porte à la température voulue. Les produits volatils de la réaction passent dans un réfrigérant et peuvent être condensés.

Dans le cas du *n*-propane, la nitration commence déjà au-dessus de 100°; la nitration du méthane s'effectue plus difficilement et à température plus élevée, soit au-dessus de 200°.

Le chauffage du mélange gazeux est une opération assez dangereuse et les auteurs ont subi de multiples accidents, entraînant la destruction de l'appareil par explosion.

*Nitration du propane.* — Le produit liquide de la nitration était lavé à l'eau, séché, et soumis à la distillation sous pression réduite. On recueillait ainsi :

*Fraction I.* — Point d'ébullition compris entre 32 et 34° sous 15<sup>mm</sup> Hg, taux d'azote : 15,75 pour 100, poids moléculaire (méthode de V. Meyer modifiée par W. Swietoslawsky) : 91,8. Ces chiffres correspondent au *nitropropane* (azote : 15,73 pour 100; P. M. 89,0).

Nous expliquons le chiffre un peu supérieur obtenu pour le poids moléculaire par une erreur systématique, certaine, mais non encore définie, que donne l'appareil avec ce genre de composés. On trouve en effet pour le nitrométhane chimiquement pur : P. M. = 64 (théorie : 61).

La substance, additionnée de soude et de nitrite  $\text{NaNO}_2$ , donne une coloration rouge caractéristique d'un sel d'acide nitrolique formé à partir d'un dérivé primaire. Tous ces faits démontrent que nous sommes en présence de l' $\alpha$ -nitropropane  $\text{CH}_2\text{NO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ .

La température d'ébullition normale [méthode de Smith et Menzies (<sup>1</sup>)] est 121°, valeur inférieure à celle indiquée (125-127°) par V. Meyer (<sup>2</sup>), elle est due à la plus grande pureté de notre substance en comparaison avec le produit préparé par V. Meyer à partir du chlorure de propyle et du nitrite d'argent.

*Fraction II.* — Ébullition de 34° à 42°. Obtenu en très petite quantité, c'est un mélange du mono et du dinitropropane.

*Fraction III.* — Ébullition au-dessus de 42° sous 15<sup>mm</sup> Hg. Le poids moléculaire n'a pas été évalué à cause de la trop faible volatilité; l'ébulliométrie n'a pas donné de bons résultats à cause de la forte association de la molécule. Le taux d'azote : 19,39 pour 100 correspond au dinitropropane (calculé 20,89 pour 100) contenant un peu de dérivé mononitré.

Avec la soude et le nitrite, cette fraction donne une coloration rouge. Nous avons donc affaire à un composé nitré primaire : l' $\alpha$ - $\alpha'$ -dinitropropane  $\text{CH}_2\text{NO}^2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{NO}^2$ .

Le rapport pondéral des fractions I et II est variable et dépend des conditions de l'expérience; en moyenne, on a recueilli des quantités égales de mono et de dinitropropane. Le rendement total peut atteindre 70 pour 100 de la valeur théorique.

*Produits secondaires.* — La nitration donne également naissance à une certaine quantité de produits d'oxydation solubles dans l'eau de lavage du nitrocomposé brut. Il est possible d'y déceler la présence d'aldéhydes (précipité rouge orangé avec la phénylhydrazine, action réductrice sur le permanganate), des acides gras tels que les acides propionique et acétique, précipités par  $\text{Hg}(\text{NO}^3)^2$ .

L'eau de lavage possède une odeur acre, caractéristique des substances citées plus haut.

*Nitration du méthane.* — Les essais de nitration du méthane par cette méthode ont donné en principe de bons résultats. La réaction cependant s'effectue plus difficilement et nécessite une température plus élevée; le rendement est insignifiant.

Outre le nitrométhane, il se forme également des dérivés polynitrés, jusqu'au tétranitrométhane inclus, avec des produits d'oxydation, comme l'acide formique.

(<sup>1</sup>) *J. Amer. Chem. Soc.*, 32, 1910, p. 897.

(<sup>2</sup>) *Lieb. An.*, 195, 1875, p. 88.