

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la nitration des hydrocarbures paraffiniques au moyen du peroxyde d'azote.* Note <sup>(1)</sup> de MM. THADEE URBANSKI et MARIAN SLON.

Poursuivant nos recherches sur la nitration du propane et du méthane par l'action des vapeurs de peroxyde d'azote <sup>(2)</sup>, nous avons constaté que ce mode opératoire constitue une méthode générale de nitration des hydrocarbures paraffiniques et nous l'avons appliqué à la nitration des pentane, hexane, heptane, octane et nonane normaux.

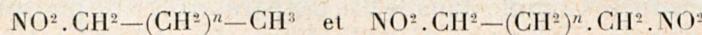
Les vapeurs de ces hydrocarbures, chauffées au-dessus de la température d'ébullition, étaient mélangées avec l'oxyde d'azote et introduites à l'intérieur du tube de réaction porté au voisinage de 200°.

Les produits volatils de la nitration étaient condensés. Après avoir éliminé les oxydes d'azote à froid par un courant d'air, nous avons lavé à l'eau le résidu, composé de produits nitrés et d'hydrocarbure inchangé, nous avons séché ce mélange au sulfate de sodium et fait évaporer l'hydrocarbure. Le mélange des nitrocomposés était fractionné dans le vide. Généralement, nous n'avons pu distiller ainsi que les mononitrés à chaîne courte, car les dinitrés et quelques mononitrés à chaîne longue se décomposent facilement au-dessus de 100°.

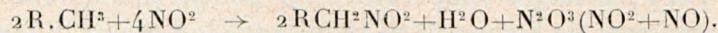
La séparation des mononitrés et des dinitrés n'était pas complète; mais elle est suffisante pour rendre possible la numération des groupes NO<sup>2</sup> dans les molécules des diverses fractions.

Nous avons constaté que les dérivés nitrés obtenus par cette méthode sont presque exclusivement des composés primaires, présentant donc le groupement —CH<sup>2</sup>NO<sup>2</sup>, caractérisé par la formation d'acides nitroliques et par la réduction jusqu'aux aldéhydes sous l'action du zinc et de l'acide acétique; les acides nitroliques étaient toujours présents dans les eaux de lavage. Nous n'avons pu constater la présence de nitrocomposés secondaires.

Comme les dosages d'azote montrent la présence simultanée de mono et dinitrocomposés, ceux-ci doivent présenter les formules générales



et l'on peut exprimer la nitration à l'aide du schéma



En effet, nous avons pu constater, dans les produits de la réaction, la présence de l'eau, de N<sub>2</sub>O<sup>3</sup>, ainsi que de NO<sup>2</sup> et NO, avec des produits secondaires, principalement ceux d'oxydation, tels que aldéhydes, acides gras et acides nitroliques.

(<sup>1</sup>) Séance du 1<sup>er</sup> mars 1937.

(<sup>2</sup>) T. URBANSKI et M. SLON, *Comptes rendus*, 203, 1936, p. 620.

Suivant les conditions d'exécution de la réaction et les dimensions de l'appareil, le rendement variait de 30 pour 100 jusqu'à 80 pour 100 de la théorie; le rapport entre les mono et les dinitrocomposés obtenus était le plus souvent de 60 à 40.

Le *n-pentane* donne par exemple un mélange composé de 60 pour 100 de mononitropentane et 40 pour 100 de dinitropentane.

De ce mélange on sépare entre 47 et 50° sous 12<sup>mm</sup>Hg, un produit contenant 12,16 pour 100 d'azote (théorie : 11,96 pour 100 pour le nitropentane) et qui entre en ébullition à 164-165° sous 750<sup>mm</sup>, 3Hg.

Le résidu (non distillé pour éviter sa décomposition) contient 17,03 pour 100 d'azote (calculé : 17,27 pour 100 pour le dinitropentane).

Le *n-hexane* a fourni une fraction distillant entre 66 et 72° sous 14<sup>mm</sup>Hg, et contenant 11,25 pour 100 d'azote ce qui correspond au mononitrohexane (10,68 pour 100) contenant du dinitrohexane. Cette fraction passait à 185° sous 780<sup>mm</sup>, 3 Hg.

Le résidu présentait un taux d'azote de 14,89 pour 100, ce qui correspond au dinitrohexane (15,9 pour 100) contenant du mononitrohexane.

Le *n-heptane*, après nitration, donne une fraction passant à 80-92° sous 20<sup>mm</sup> Hg et contenant 10,01 pour 100 d'azote (9,66 pour 100 pour le nitroheptane). Cette fraction distille à 199-200° sous 750<sup>mm</sup>, 3 Hg.

Le résidu titre 13,65 pour 100 d'azote; il contient donc surtout du dinitroheptane (14,73 pour 100 d'azote) souillé par du mononitroheptane.

Le *n-octane* a fourni un dérivé nitré qui n'a pas été distillé par crainte de décomposition; il contenait 9,74 pour 100 d'azote, comme s'il était formé de 81 pour 100 de mononitrooctane (8,80 pour 100 d'azote) et de 19 pour 100 de dinitrooctane (13,72 pour 100 d'azote).

Le *n-nonane*, étudié comme le *n-octane*, donne un mélange dont la teneur en azote est 9,58 pour 100, ce qui correspond à 68,5 pour 100 environ de mononitré (8,08 pour 100 d'azote) et 31,5 pour 100 de dinitré (12,83 pour 100).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Influence de quelques composés sur la formation de l'acide cyanhydrique, par oxydation du lévulose ou de l'alloxane, en milieu cupri-ammonique.* Note de M. JACQUES PARROD, présentée par M. Georges Urbain.

J'ai signalé (<sup>1</sup>) la formation de CNH, lorsque le lévulose est oxydé par différents sels cuivriques d'acides minéraux, en milieu ammoniacal, à la

(<sup>1</sup>) *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 5<sup>e</sup> série, 3, 1936, p. 1126-1135.