

# Étude de l'acide m-nitrocinnamique bromé dans la chaîne latérale

Autor(en): **Reich, S.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences physiques et naturelles**

Band (Jahr): **45 (1918)**

PDF erstellt am: **25.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-742987>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

ÉTUDE  
DE  
L'ACIDE *m*-NITROCINNAMIQUE  
BROMÉ DANS LA CHAÎNE LATÉRALE<sup>1</sup>

PAR

**S. REICH**

En collaboration avec MM. Agamirian, S. Kœhler, J. Gajkowski  
et M<sup>lle</sup> E. Lubeck

---

(Recherches faites au laboratoire de chimie organique  
de l'Université de Genève)

---

INTRODUCTION.

On considère le pouvoir d'addition comme la propriété la plus caractéristique des composés renfermant une double liaison. Cependant on connaît des composés manifestement non saturés auxquels ce pouvoir manque, par exemple : l'acide  $\alpha$ -phénylcinnamique<sup>2</sup>, le nitrile  $\alpha$ -phényl-*p*-nitrocinnamique<sup>3</sup>, le tétraphényléthylène<sup>4</sup>, le tétra- et l'hexanitrostilbène<sup>5</sup>.

Pour expliquer cette anomalie, on invoque, dans la plupart des cas, l'influence exercée par les radicaux électronégatifs. On

<sup>1</sup> Les premiers résultats de ces recherches ont été publiés dans les *Berichte der deutschen chem. Gesellschaft*, 46, p. 3727 [1913] comme note préliminaire intitulée : Ueber die isomeren *m*-Nitro-brom-zimmtsäuren.

<sup>2</sup> *Ber.* 26, 654.

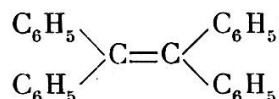
<sup>3</sup> *Ber.* 34, 3081.

<sup>4</sup> *Annalen der Chemie* 296, 231.

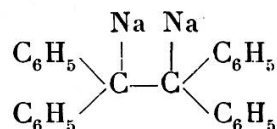
<sup>5</sup> *Ber.* 45, 3055.

remarque, en effet, que ce sont surtout les composés renfermant ces radicaux qui montrent de l'indifférence vis-à-vis du brome. On fait entrer dans la catégorie des radicaux électronégatifs les groupes  $\text{NO}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{COOC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CN}$  et  $\text{Br}$ , car ces groupements d'atomes augmentent le caractère acide du composé dont ils font partie. Les exemples que j'ai cités plus haut confirment l'idée d'une corrélation entre la présence de groupements négatifs dans la molécule non saturée et son incapacité d'addition.

Au cours de ses expériences concernant l'action du sodium sur les corps non saturés, Schlenk<sup>1</sup> a constaté que le tétraphényl-éthylène



fixe deux atomes de sodium pour donner un dérivé métallique de la formule suivante :



Ainsi le tétraphényl-éthylène qui n'est pas capable de fixer le brome, se comporte normalement vis-à-vis du sodium. Cela montre jusqu'à l'évidence qu'il faut chercher la cause de l'inactivité de cet hydro-carbure vis-à-vis du brome, dans son caractère fortement électronégatif, lequel est dû à la présence des quatre groupes phényles ; car si le brome, qui est électronégatif, ne réagit pas sur la double liaison, alors que le sodium qui est un élément électropositif réagit, ce fait doit être en corrélation avec le caractère électrochimique de la molécule.

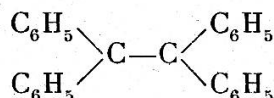
Cet exemple exclut la possibilité d'expliquer le manque de capacité additive de certains composés non saturés à l'aide de la conception de Werner sur la valence. Ce savant combat l'idée que les valences des atomes soient des forces indépendantes concentrées sur quelques points de leur surface<sup>2</sup>. Il admet que l'affinité est une force attractive qui se manifeste sur toute la surface de l'atome, lequel, pour plus de simplicité, est supposé sphérique. Il rejette la tétravalence du carbone. Pour lui, la va-

<sup>1</sup> *Ber.* 47, 477.

<sup>2</sup> *Vierteljahrschr. d. Naturf. Ges. in Zürich*, 36, 129 [1891]; *Ber.* 39, 1278.

lence n'est qu'un nombre empirique destiné à exprimer avec combien d'atomes peut se combiner un atome donné. Ce nombre dépend de la nature des atomes qui s'unissent pour former la molécule. L'affinité totale de l'atome est regardée comme constante, tandis que les fractions de cette affinité qui constituent les forces de liaison (les valences) sont variables et dépendent de la nature des atomes ou groupement d'atomes qu'elles retiennent.

En appliquant cette conception aux composés non saturés qui ne manifestent pas de pouvoir additif, on pourrait admettre que l'affinité des atomes de carbone unis par la double liaison soit complètement satisfaite par les quatre radicaux. Dans ce cas, la formule du tétraphényléthylène devrait s'écrire de la manière suivante :



ce qui exprimerait que les quatre groupes  $\text{C}_6\text{H}_5$  demandent pour leur fixation autant d'affinité que six groupes  $\text{CH}_3$  ou six atomes d'hydrogène.

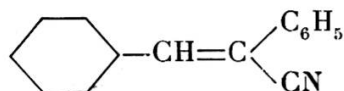
Cependant, ces conclusions ne sont pas exactes, parce qu'elles exigent qu'un composé incapable de fixer le brome le soit aussi pour tout autre élément. Or nous avons rappelé plus haut que le tétraphényléthylène, qui ne fixe pas le brome, se combine cependant au sodium ; ceci ne serait pas possible, si la double liaison n'existait pas ou, en d'autres termes, si les quatre groupes  $\text{C}_6\text{H}_5$  avaient saturé autant d'affinité qu'il est nécessaire pour fixer six atomes d'hydrogène.

On doit donc regarder comme établi que l'affinité des atomes de carbone doublement liés est considérablement influencée par le caractère électrochimique des radicaux fixés aux atomes de carbone. Quant à l'influence stéréochimique à laquelle on pourrait attribuer un rôle dans le pouvoir additif de la double liaison, en ce sens que des radicaux volumineux puissent bloquer la double liaison et l'empêcher ainsi de fixer d'autres atomes, les faits connus à ce sujet<sup>1</sup> sont peu nombreux. En outre, ils sont de telle nature qu'ils peuvent être expliqués aussi bien par des

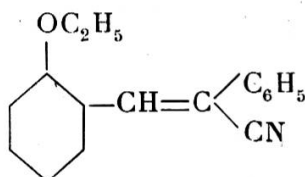
<sup>1</sup> Ber. 42, 4249.

influences électrochimiques que par des facteurs stéréochimiques.

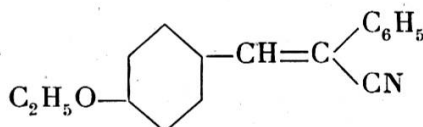
On connaît aussi des composés non saturés ne fixant pas de brome, chez lesquels l'indifférence de la double liaison ne peut être expliquée, ni par une influence électrochimique des radicaux, ni par une action stéréochimique. Ainsi le nitrile- $\alpha$ -phénylcinnamique<sup>1</sup>



fixe le brome en solution dans le sulfure de carbone. Si un groupe éthoxyle entre dans la position *ortho* par rapport à la chaîne latérale, cela n'entraîne pas un affaiblissement du pouvoir additif, car le nitrile  $\alpha$ -phényl-*o*-éthoxycinnamique



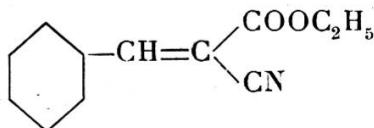
fixe toujours le brome<sup>2</sup>. Mais si l'on introduit le groupe éthoxyle dans la position *para*, le pouvoir additif disparaît; le nitrile  $\alpha$ -phényl-*p*-éthoxycinnamique



ne fixe ni chlore ni brome.

On voit donc que le groupe éthoxyle en position *para* annule le pouvoir additif, tandis qu'il n'a aucune action s'il est en position *ortho*. Ce fait est d'autant plus intéressant que, dans un autre cas, le radical mentionné a une influence toute contraire.

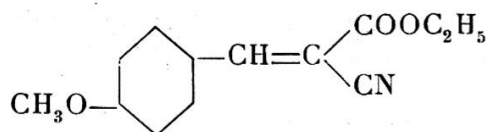
*L'éther  $\alpha$ -cyanocinnamique*



<sup>1</sup> *Ann.* 250, 156.

<sup>2</sup> *Ber.* 34, 3081.

est incapable de fixer le brome<sup>1</sup>, tandis que l'éther *p*-méthoxy-phényl- $\alpha$ -cyano-acrylique



le fait<sup>2</sup>. On voit que l'introduction d'un groupe alcoyle en para a pour effet de rendre à la double liaison son pouvoir additionnel ; alors que dans le nitrile  $\alpha$ -phénylcinnamique l'introduction du groupe alcoyle en para par rapport à la double liaison, fait disparaître ce pouvoir. Ces faits démontrent suffisamment qu'on n'est pas encore bien renseigné sur l'influence des différents radicaux ou atomes par rapport aux liaisons multiples et que ce sujet demande encore à être approfondi.

Pour contribuer à la solution de ces problèmes nous avons entrepris des recherches dans différentes directions. Les faits que nous venons de mentionner relativement au pouvoir additif des nitriles  $\alpha$ -phénylcinnamiques substitués dans le noyau nous ont conduits à étudier en premier lieu les dérivés de substitution de l'acide cinnamique. Entr'autres, nous avons voulu déterminer l'influence qu'exerce le groupe  $\text{NO}_2$ , suivant sa position dans le noyau, sur le pouvoir additif de l'acide cinnamique et de l'acide phénylpropioïque. On avait déjà étudié l'action du brome sur les acides ortho-nitrocinnamique et ortho-nitrophénylpropioïque, ainsi que sur les isomères correspondants para-substitués<sup>3</sup>. Mais il restait encore à étudier les isomères de la série méta. C'est dans ce but que le présent travail a été entrepris.

Pour préparer l'acide *m*-nitro-phénylpropioïque, qui n'était pas connu, il était nécessaire d'obtenir d'abord les acides *m*-nitro- $\alpha$ -bromocinnamiques qui étaient également inconnus. Les observations que nous avons faites relativement à l'isomérisation et aux propriétés additives de ces acides nous ont conduits à préparer aussi les acides *m*-nitro- $\beta$ -bromocinnamiques afin de les comparer aux isomères  $\alpha$ -bromés. Chemin faisant, nous avons étendu nos observations aux dérivés halogénés du *m*-nitro-sty-

<sup>1</sup> *J. pr. Chem.*, 45, 504.

<sup>2</sup> *J. pr. Chem.*, 50, 1.

<sup>3</sup> BEILSTEIN, II, 1414 ; *Ann.* 212, 157.

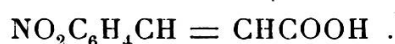
rolène, lesquels étaient faciles à obtenir à partir des acides mentionnés. De sorte que le but que nous nous étions proposé au début de nos recherches a été par la suite considérablement élargi et dépassé.

## CHAPITRE I

### BROMURATION DE L'ACIDE *m*-NITROCINNAMIQUE.

La bromuration des acides ortho- et paranitrocinnamiques a déjà été effectuée. Il a été constaté que ces acides fixent difficilement le brome. Il restait à voir comment se comporterait l'acide *m*-nitrocinnamique. Nous avons trouvé qu'il fixe facilement le brome; il ressemble donc sous ce rapport à l'acide cinnamique non nitré. Cependant, il n'en faut pas conclure que le groupe nitro en *méta* n'a aucune influence sur la double liaison. Nous verrons plus loin que, même dans cette position, il diminue le pouvoir additionnel de la double liaison, quoique dans une mesure beaucoup plus faible que lorsqu'il se trouve en *ortho* ou *para*. Seulement les conditions employées pour la bromuration de l'acide *m*-nitrocinnamique n'ont pas permis de constater une différence dans la facilité de fixation du brome entre cet acide et l'acide cinnamique.

#### *Préparation de l'acide m-nitrocinnamique*



L'acide *m*-nitrocinnamique qui constitue le produit de départ pour nos recherches a été préparé, pour la première fois, par Schiff<sup>1</sup> et ensuite par Tiemann<sup>2</sup>. Nous avons suivi les indications de ce dernier en modifiant toutefois quelques détails.

On chauffe à 160-170° pendant 6 heures un mélange de 10 parties d'aldéhyde *m*-nitrocinnamique, 14 p. d'anhydride acétique et 6 p. d'acétate de sodium anhydre et on verse ensuite le produit de la réaction dans l'eau. Il se dépose une masse floconneuse que l'on essore à la trompe et que l'on lave à l'eau. Pour la purifier, on traite la masse à chaud par le carbonate de sodium à 5 %. Il reste un peu d'une substance huileuse qui ne se dissout pas. On filtre et on acidifie par l'acide chlorhydrique. L'acide *m*-

<sup>1</sup> *Ber.* 11, 1782.

<sup>2</sup> *Ber.* 13, 2060.

nitrocinnamique se dépose sous la forme d'une masse blanche volumineuse ayant le point de fusion 196-197°.

*Acide m-nitrophényl- $\alpha$ ,  $\beta$ -dibromopropionique*



On obtient cet acide par fixation de deux atomes de brome à l'acide *m*-nitrocinnamique. Dans ce but, on fait réagir sous une cloche des vapeurs de brome sur l'acide étendu en couche mince. Cette manière d'opérer convient bien pour la bromuration de petites quantités de substance, mais lorsqu'il s'agit de grandes quantités, le mieux est d'employer la méthode suivante :

On met 30 p. d'acide cinnamique en suspension dans 50 p. d'acide acétique glacial et on ajoute 25 p. de brome. L'addition se produit rapidement sans dégagement d'acide bromhydrique ; en même temps, le liquide s'échauffe et tout entre en solution. Après quelques heures de repos, le produit dibromé cristallise. On filtre et on ajoute au filtrat de l'eau pour précipiter le reste. Pour purifier, on cristallise dans l'eau bouillante ou dans le toluène.

L'acide *m-nitro-phényl- $\alpha$ ,  $\beta$ -dibromopropionique* forme de fines aiguilles blanches et soyeuses, fusibles à 172°. Il est modérément soluble dans l'eau bouillante, facilement dans l'alcool, l'éther, le benzène et l'acide acétique, insoluble dans le sulfure de carbone et la ligroïne. Il se dissout à froid dans le carbonate de sodium. Chauffée au bain-marie cette solution dégage de l'anhydride carbonique et se trouble ; peu après le *m-nitro-bromostyrolène* se dépose sous la forme d'une huile jaunâtre.

Dosage du brome.

Substance : 0,1540 gr.	AgBr : 0,1650 gr.
Trouvé	Calculé pour $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4\text{NBr}_2$
Br 45,57 %	45,30 %

*Ether méthylique de l'acide m-nitrophényl-dibromopropionique.*

On dissout 1 p. d'acide nitrophényl-dibromopropionique dans 10 p. d'alcool méthylique et on fait passer dans cette solution un courant de gaz chlorhydrique sec jusqu'à saturation. On laisse reposer 24 heures, puis on distille l'alcool. Le résidu est dissous dans l'éther, la solution étherée est agitée avec de l'eau, puis avec une solution diluée de soude pour enlever l'acide non étherifié et finalement de nouveau avec l'eau. Après dessiccation sur



du sulfate de sodium, on distille l'éther. Le *nitrophényl dibromopropionate de méthyle* reste alors sous la forme d'une huile qui se solidifie après quelques heures de repos. Par cristallisation dans la ligroïne, on obtient de fines aiguilles incolores, groupées en rosettes et fusibles à 88-89°.

Dosage du brome.

Substance : 0,1274 gr.      AgBr : 0,1306 gr.

Trouvé	Calculé pour C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> O <sub>4</sub> NBr <sub>2</sub>
Br 43,50 %	43,46 %

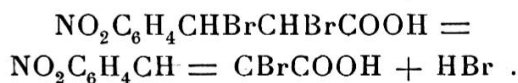
Pour éviter des répétitions, nous dirons que tous les éthers décrits dans ce travail ont été préparés de la même manière.

## CHAPITRE II.

### LES QUATRE ISOMÈRES DE L'ACIDE *m*-NITRO-MONOBROMOCINNAMIQUE.

#### 1. Préparation et propriétés.

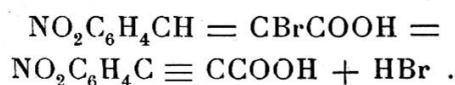
Si on enlève à l'acide nitro-phényl-dibromopropionique une molécule d'acide bromhydrique au moyen de la potasse alcoolique, on obtient deux acides *m-nitro-monobromocinnamiques*, dont l'un fond à 116° et l'autre à 217°. Par analogie avec des cas semblables, nous admettons que, dans cette réaction, c'est l'atome de brome en  $\beta$  qui se détache de la molécule :



Les deux acides obtenus, dont celui qui fond le plus haut ne se forme qu'en petite quantité, se trouvent entre eux dans un rapport d'isomérisie *cis-trans*. Cela résulte du fait que l'acide fondant le plus bas se transforme en celui fondant le plus haut, soit par l'action de la lumière, soit par le contact avec le brome. C'est donc le premier qui est la forme labile ; nous le désignerons pour cette raison sous le nom d'acide *nitro-allo- $\alpha$ -bromocinnamique*.

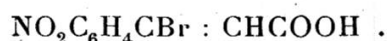
Les deux isomères se comportent différemment vis-à-vis de la potasse alcoolique. Celui qui fond le plus haut, chauffé avec la

quantité théorique de potasse à 10 %, perd de l'acide bromhydrique et fournit l'acide *m*-nitrophénylpropiolique :



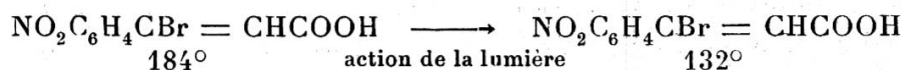
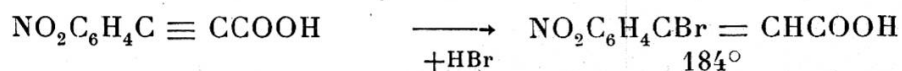
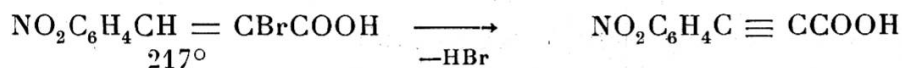
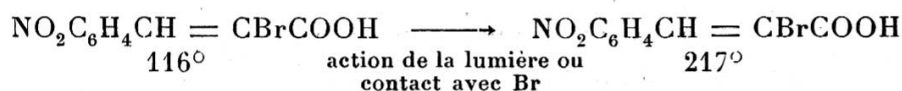
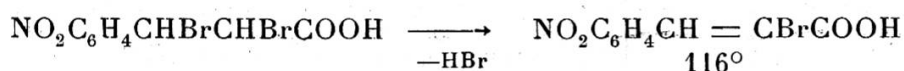
Dans les mêmes conditions, l'isomère fondant le plus bas est à peine attaqué. On réussit cependant à lui enlever de l'acide bromhydrique en employant des moyens plus énergiques, soit en prolongeant la durée de l'opération, soit en augmentant la concentration du réactif. Mais, dans ce cas, le départ d'acide bromhydrique est accompagné d'une réduction du groupe  $\text{NO}_2$  et le corps résultant n'est pas l'acide nitrophénylpropiolique.

Par fixation d'une molécule d'acide bromhydrique sur l'acide nitrophénylpropiolique, on obtient un troisième acide nitromonobromocinnamique. Dans celui-ci, le brome se trouve en  $\beta$  :

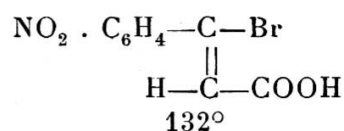
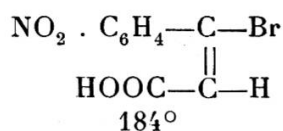
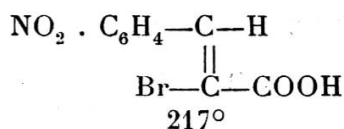
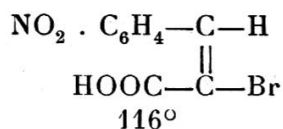
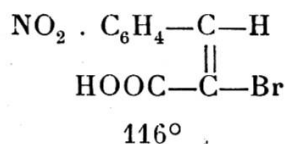


Cet acide, qui fond à  $184^\circ$ , se transforme par l'action de la lumière en un stéréoisomère fondant à  $132^\circ$ . Ici c'est donc l'acide fondant le plus haut qui est la modification labile (allo).

Les relations génétiques entre les acides mentionnés sont illustrées par les schémas suivants :



Pour des raisons que nous exposerons plus loin, nous attribuons aux quatre acides *m*-nitromonobromocinnamiques isomères les configurations suivantes :

*Acide m-nitro-allo-α-bromocinnamique*

On dissout l'acide *m*-nitrophényl-dibromopropionique dans très peu d'alcool, on ajoute une solution de potasse alcoolique à 10 % et on chauffe pendant 2 heures au bain-marie. Ensuite on distille l'alcool. Le résidu, qui est formé de bromure de potassium et des sels potassiques des acides nitrobromocinnamiques, est dissous dans l'eau, puis cette solution est filtrée pour la débarrasser d'un peu de nitro-bromostyrolène. Les acides sont précipités alors par fractions au moyen d'acide chlorhydrique dilué. L'acide fondant à 217° se dépose d'abord, puis un mélange de celui-ci avec l'acide fondant à 116° et enfin ce dernier à l'état pur.

Pour séparer les deux isomères, il est cependant préférable de procéder comme suit : la solution aqueuse des sels de potasse est additionnée d'un excès d'acide chlorhydrique, le précipité est séparé par filtration, puis il est séché et dissous à chaud dans la quantité la plus petite possible de benzène. Des cristaux se déposent par refroidissement, on les purifie par cristallisation dans le benzène. On obtient alors l'acide *m*-nitro- $\alpha$ -bromocinnamique pur, fondant à 217°.

Le filtrat est distillé et le résidu, qui est formé par l'acide nitrobromocinnamique du point de fusion 116°, est purifié par cristallisation dans l'eau bouillante. La solution saturée à chaud contient environ 10 gr d'acide par litre. La plus grande partie de l'acide se dépose par refroidissement sous la forme de petites aiguilles, mais une petite quantité (environ 2,2 gr par litre) reste en solution, même à la température ordinaire. On la retire en

ajoutant au filtrat un peu d'acide sulfurique dilué. L'acide se précipite instantanément sous la forme de longues aiguilles.

Les cristaux obtenus de cette manière contiennent une molécule d'eau de cristallisation. Leur point de fusion est situé à 82-83°. Dans le vide sur l'acide sulfurique concentré, ils se désagrègent; en même temps, leur poids diminue et leur point de fusion s'élève à 116°.

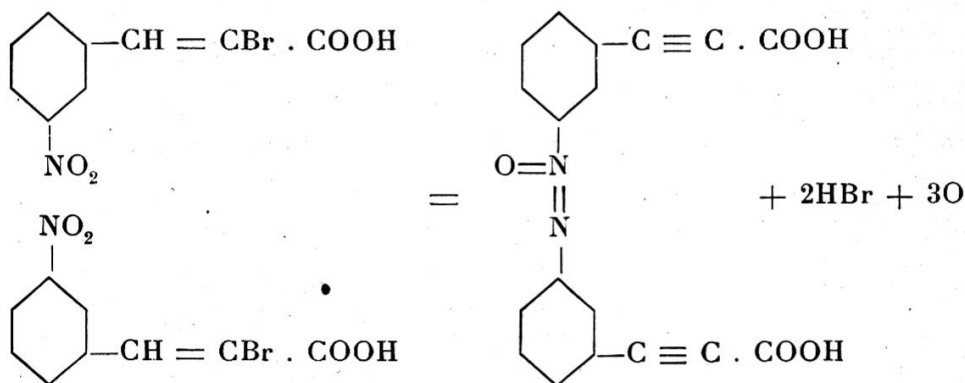
1,9580 gr de substance ont perdu par dessiccation 0,1188 gr

Trouvé	Calculé pour $C_9H_6O_4NB_2 + H_2O$
$H_2O$ 6,07 %	6,2 %

Dosage du brome

Substance : 0,1102 gr	AgBr : 0,0753 gr
Trouvé	Calculé pour $C_9H_6O_4NBr$
Br 29,17 %	29,41 %

L'acide *m*-nitro- $\alpha$ -bromocinnamique est facilement soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène, le chloroforme et l'acide acétique, et très difficilement soluble dans la ligroïne. Chauffé avec de l'eau à 140° dans un tube scellé, il ne subit pas d'isomérisation. Chauffé avec un excès de potasse alcoolique, il perd de l'acide bromhydrique et, à la suite d'une réduction simultanée du groupe  $NO_2$ , il se produit un doublement de molécule et formation de l'acide *m*-azoxyphénylpropiolique<sup>1</sup>.

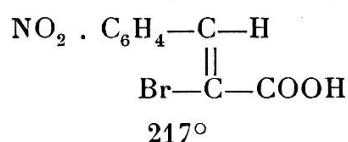


Par l'action de la lumière ou sous l'influence catalytique de plusieurs substances, il se transforme en la modification stable (217°). En particulier, cette transformation se produit facilement en solution chloroformique par le contact avec le brome; tandis qu'exposé à l'état solide à l'action des vapeurs de brome, il en fixe deux atomes.

<sup>1</sup> *Bl. Soc. chim. de France*, 19, 146 [1916].

*Ether méthylique de l'acide m-nitro- $\alpha$ -bromocinnamique.*

Ce composé forme, après cristallisation dans la ligroïne, de petites aiguilles incolores, fusibles à 70°. Exposé en solution à l'action des rayons solaires il se transforme en l'éther de l'acide stable. Vis-à-vis du brome, il se comporte comme l'acide : exposé à l'état solide à l'action de ses vapeurs, il fixe deux atomes, tandis qu'en solution chloroformique il subit une isomérisation. Nous avons dissout une certaine quantité d'éther dans du chloroforme et ajouté quelques gouttes de brome. Après deux jours de repos, le chloroforme et le brome furent chassés par distillation. Il resta l'éther de la modification stable.

*Acide m-nitro- $\alpha$ -bromocinnamique*

Nous avons dit que cet acide se forme en même temps que son stéréoisomère, par élimination d'acide bromhydrique à l'acide nitrophényl-dibromopropionique, et nous avons indiqué la manière de les séparer. L'acide stable (217°) ne représente que 10 % du mélange. Mais on peut l'obtenir facilement en grande quantité par isomérisation de l'acide labile à l'aide de la lumière ou par contact avec le brome. Sur l'isomérisation par la lumière nous reviendrons plus loin. Quant à la transformation par le brome, elle s'opère de la manière suivante : on dissout l'acide nitro- $\alpha$ -bromocinnamique (116°) dans le chloroforme et on ajoute quelques gouttes de brome. La transformation a lieu presque instantanément et l'acide nitrobromocinnamique (217°) se dépose aussitôt. On chasse alors le chloroforme par distillation au bain-marie. L'acide stable reste à l'état pur, la transformation étant quantitative. On peut encore opérer l'isomérisation en sublimant l'acide labile sous pression réduite.

L'acide nitro- $\alpha$ -bromocinnamique se laisse purifier aisément par cristallisation dans l'alcool et l'eau. Si à une solution alcoolique chaude, contenant environ 15 % d'acide, on ajoute la moitié de son volume d'eau, elle abandonne, par refroidissement, des

aiguilles incolores fondant à 217°. En ajoutant au filtrat un excès d'eau, on obtient une nouvelle quantité de produit moins pur.

L'acide *m*-nitro- $\alpha$ -bromocinnamique est plus difficilement soluble que son stéréoisomère. Il est soluble dans l'alcool, l'acide acétique et l'acétone, il est peu soluble dans l'éther et l'alcool méthylique, et insoluble dans le chloroforme, le sulfure de carbone et la ligroïne. L'eau et le benzène chaud n'en dissolvent que peu.

## Analyse.

Substance : 0,2160 gr    CO<sub>2</sub> : 0,3140 gr    H<sub>2</sub>O : 0,0484 gr

Substance : 0,1825 gr    AgBr : 0,1244 gr

Trouvé	Calculé pour C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> NBr
C 39,65 %	39,70 %
H 2,51 %	2,22 %
Br 29,01 %	29,39 %

Malgré la présence de la double liaison dans la chaîne latérale de sa molécule, l'acide *m*-nitro- $\alpha$ -monobromocinnamique n'est pas susceptible de fixer le brome. Les expériences suivantes nous en donneront la raison.

A la solution acétique de 1 gr d'acide nous avons ajouté 2 cc de brome. La solution abandonnée à elle-même pendant 15 heures, puis chauffée pendant 4 heures au bain-marie, laisse déposer, par addition d'eau, de l'acide non transformé fondant à 217°.

Nous avons exposé une quantité pesée d'acide à l'action des vapeurs de brome. Après quatre jours d'exposition, aucun accroissement de poids n'a été observé.

Conformément aux vues exposées dans l'introduction au sujet du rôle que jouent les groupements électronégatifs sur la capacité additive de la double liaison, il était à prévoir que si l'acide nitro-bromocinnamique stable était inerte envers le brome, par contre les sels et les éthers devraient se montrer capables de fixer cet élément, puisque le caractère négatif du carboxyle est diminué par l'éthérisation ou la salification. En effet, le sel sodique et l'éther méthylique se combinent facilement au brome.

*Ether méthylique de l'acide m-nitro- $\alpha$ -bromocinnamique.*

On obtient cet éther par l'éthérisation de l'acide au moyen d'alcool méthylique et d'acide chlorhydrique. On peut le prépa-

rer par isomérisation de l'éther nitro-*allo*-bromocinnamique. Il forme, après cristallisation dans la ligroïne, des aiguilles blanches fondant à 104°. Il est facilement soluble dans tous les dissolvants organiques usuels. Exposé aux vapeurs du brome, il en fixe deux atomes<sup>1</sup>.

*Sel de sodium de l'acide m-nitro- $\alpha$ -bromocinnamique.*

On dissout à chaud l'acide nitro-bromocinnamique dans la quantité théorique de soude caustique. Par refroidissement, le sel cristallise. Il renferme 2 1/2 molécules d'eau de cristallisation.

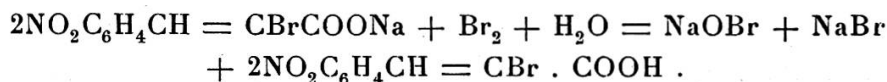
Analyse

0,8629 gr de sel ont perdu 0,1187 gr par dessiccation. 0,2006 gr de sel anhydre ont donné 0,0462 gr de sulfate de sodium.

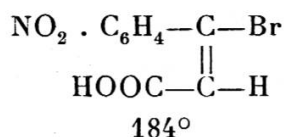
	Trouvé	Calculé
Na	7,45 %	7,82 % (pour C <sub>9</sub> H <sub>5</sub> O <sub>4</sub> NBrNa)
H <sub>2</sub> O	13,75 %	13,28 % (pour C <sub>9</sub> H <sub>5</sub> O <sub>4</sub> NBrNa + 2 1/2 H <sub>2</sub> O)

Le sel anhydre, finement pulvérisé, a été exposé pendant 24 heures à l'action des vapeurs de brome. L'accroissement de poids correspond à deux atomes de brome. Le produit ainsi bromé a été dissous dans l'eau, la solution acidifiée, puis épuisée à l'éther. Après évaporation de celui-ci, il reste une masse blanche un peu visqueuse. Celle-ci se transforma par cristallisation dans un mélange de benzène et de ligroïne, en cristaux incolores ayant toutes les propriétés de l'*acide nitrophényl- $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ -tribromopropionique* qui sera décrit plus tard.

Le résultat de l'action du brome sur le nitro-bromocinnamate de sodium est différent lorsqu'on opère en solution. Si l'on ajoute 1 mol. de brome à la solution aqueuse d'une molécule de sel, l'acide nitro-bromocinnamique se précipite, et dans la solution on peut déceler la présence d'hypobromite. Le brome réagit, dans ce cas, selon l'équation suivante :



<sup>1</sup> Cet éther est inodore. L'indication dans notre note préliminaire qu'il possédait une odeur repose sur une erreur.

*Acide m-nitro-allo-β-bromocinnamique*

La fixation de l'acide bromhydrique à l'acide *m*-nitrophénylpropionique peut être effectuée de deux manières différentes :

1. On dissout 7 gr d'acide phénylpropionique dans de l'eau bouillante et on verse cette solution dans un excès (300 cc) d'acide bromhydrique concentré, chauffé au préalable. La réaction a lieu instantanément et au sein du liquide se déposent en grande quantité des aiguilles d'acide *m*-nitro-β-monobromocinnamique. On chauffe encore un certain temps au bain-marie, puis on laisse la solution se refroidir, on filtre et fait cristalliser le produit dans l'eau.

Ou bien : 2. On dissout l'acide nitrophénylpropionique dans l'acide acétique, on ajoute un excès d'acide bromhydrique concentré (5 gr de celui-ci pour 1 gr du premier) et on laisse reposer. Peu à peu le produit d'addition se dépose. Après 48 heures on étend d'eau et on filtre. Par cristallisation dans l'eau bouillante, on obtient des aiguilles incolores fondant à 184°.

## Dosage du brome

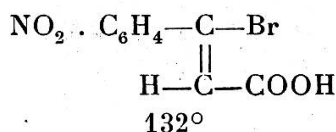
Substance : 0,1504 gr	AgBr : 0,1026 gr
Trouvé	Calculé pour C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> NBr
Br 29,04 %	29,39 %

L'acide *m*-nitro-*allo*-β-bromocinnamique est facilement soluble dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique, assez soluble à chaud dans l'eau, le benzène et le chloroforme et peu soluble dans la ligroïne. Il perd facilement de l'acide bromhydrique par l'action de la potasse alcoolique; traité par deux molécules de ce réactif au bain-marie pendant une demi-heure, il est complètement transformé en acide nitrophénylpropionique. Laissé en solution chloroformique en contact avec le brome pendant 24 heures, il reste inattaqué, tandis qu'exposé pendant une même durée à l'état solide à l'action des vapeurs de brome, il est transformé en acide nitro-phényl-α, β, β-tribromopropionique. La lumière le transforme en son stéréoisomère fusible à 132°.

*Ether méthylique de l'acide m-nitro-*allo*-β-bromocinnamique.*

Cet éther est purifié par la cristallisation dans la ligroïne. Il forme des aiguilles blanches soyeuses, fusibles à 100-101°.



*Acide m-nitro-β-bromocinnamique*

L'acide *m*-nitro-*allo-β*-bromocinnamique n'est pas le seul produit résultant de la fixation d'acide bromhydrique à l'acide nitro-phénylpropionique. Il se forme en même temps, en très petite quantité, un acide fondant à 132° et qui est son stéréoisomère. Pour l'isoler, on met le produit brut en suspension dans l'eau, on ajoute du carbonate de baryum et on chauffe 1 heure au bain-marie. Ensuite on filtre pour éloigner l'excès de carbonate de baryum et on concentre la liqueur au bain-marie. Quand des cristaux commencent à apparaître, on laisse refroidir. Un dépôt abondant se produit, qui est formé en presque totalité par le sel de baryum de l'acide nitro-*allo-β*-bromocinnamique. On filtre et on concentre de nouveau. Il se forme alors des cristaux granuleux. C'est le sel de l'acide fondant à 132°. On décante les eaux-mères, on dissout les cristaux dans l'eau et on acidifie. L'acide se dépose en flocons. Par cristallisation dans l'eau bouillante, on l'obtient en aiguilles incolores fusibles à 132°.

## Dosage du brome

Substance : 0,1014 gr	AgBr : 0,0695 gr
Trouvé	Calculé pour C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> NBr
Br 29,17 %	29,39 %

L'acide *m*-nitro-*β*-bromocinnamique (P. F. 132°) est plus facilement soluble que son stéréoisomère (P. F. 184°). On l'obtient facilement en grande quantité à partir de celui-ci par isomérisation sous l'influence des rayons solaires. Dans ce but, on expose une solution alcoolique de l'acide labile pendant quelques jours aux rayons solaires, puis on distille l'alcool. Par cristallisation du résidu dans l'eau bouillante, on obtient l'acide stable (132°) à l'état pur. On n'isole qu'une trace de l'acide labile, ce qui prouve que l'isomérisation est presque quantitative.

L'acide nitro-*β*-bromocinnamique stable fixe le brome plus facilement que l'acide labile. Celui-ci ne se combine à cet élément qu'exposé à l'état solide à l'action de ses vapeurs, tandis que le premier fixe le brome même en solution chloroformique.

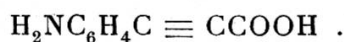
*Ether méthylique de l'acide m-nitro-β-bromocinnamique.*

On obtient ce corps, après cristallisation dans l'éther de pétrole, sous la forme de cristaux granuleux, fusibles à 75-76°.

*Réduction des acides m-nitro-α-bromocinnamiques.*

Par réduction du groupe NO<sub>2</sub> en NH<sub>2</sub> et par élimination subséquente de celui-ci, on devait obtenir les acides α-bromocinnamiques. La configuration de ceux-ci étant connue, on en aurait déduit celle des acides nitro-bromocinnamiques. Mais nous n'avons pas pu atteindre ce but, parce que la réduction du groupe NO<sub>2</sub> ne conduit pas à l'acide aminé cherché. Voici les résultats de ces expériences :

Nous avons mis en suspension dans l'eau 5 gr d'acide nitro-*allo-α*-bromocinnamique (P. F. 116°) et nous avons ajouté une solution d'hydrate de baryum jusqu'à la dissolution de l'acide. Nous avons ensuite ajouté la quantité théorique (6 mol) de sulfate ferreux dissous dans le moins d'eau possible, et enfin une solution d'hydrate de baryum jusqu'à réaction faiblement alcaline. Le mélange fut alors chauffé pendant 3 heures au bain-marie, puis l'hydrate ferrique éloigné par filtration. Après avoir saturé la liqueur par l'anhydride carbonique et filtré, nous avons concentré la solution au bain-marie jusqu'au volume de 125 cc. En ajoutant alors de l'acide acétique, nous avons vu de très jolies aiguilles apparaître dans la solution, et peu après le liquide en fut rempli. Le produit fut essoré à la trompe, puis recristallisé deux fois dans l'eau bouillante. On obtient ainsi des aiguilles légèrement brunâtres, fusibles à 206° en se décomposant. Ce produit renferme du brome, mais le résultat analytique ne correspond pas à la formule: H<sub>2</sub>N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH = CBrCOOH. 15 gr d'acide nitrobromocinnamique ont donné 4,8 gr de ce produit pur. Nous nous en réservons l'étude.

*Acide m-amino-phénylpropionique*

Dans la supposition que l'acide nitro-bromocinnamique stable (217°) donnerait à la réduction un meilleur résultat que son stéréoisomère, nous avons soumis le premier à l'action du sulfate ferreux et de l'hydrate de baryum de la manière qui vient d'être indiquée. Nous avons obtenu un corps qui, après cristallisation dans l'alcool dilué, se présentait en belles aiguilles fusibles à 183°. Cette substance était exempte de brome. Nous avons

supposé qu'il pouvait s'agir de l'acide aminophénylpropiolique, formé par réduction du groupe  $\text{NO}_2$  et par perte simultanée d'acide bromhydrique sous l'influence de l'alcali. L'expérience suivante a confirmé notre supposition.

Nous avons soumis le produit à la diazotation en solution sulfurique diluée et nous avons ajouté à la solution diazoïque une solution d'hypophosphite de sodium, préalablement acidifiée par l'acide sulfurique. Un vif dégagement gazeux s'est produit. Après quelques heures de repos, la solution fut épuisée par l'éther. Celui-ci abandonna, après évaporation, des cristaux qui furent purifiés par cristallisation dans l'eau bouillante. Les aiguilles ainsi obtenues fondaient à  $135^\circ$ . C'est le point de fusion de l'acide phénylpropiolique. L'identité a été en outre établie par le point de fusion du mélange.

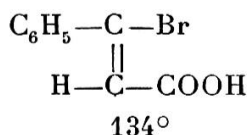
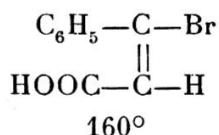
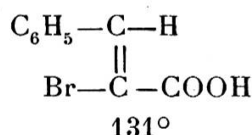
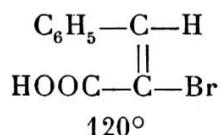
La formation de l'acide phénylpropiolique par l'élimination du groupe  $\text{NH}_2$



démontre que le produit de réduction de l'acide *m*-nitro- $\alpha$ -bromocinnamique stable est bien l'acide amino-phénylpropiolique.

## 2. Sur la configuration des acides *m*-nitro-monobromocinnamiques.

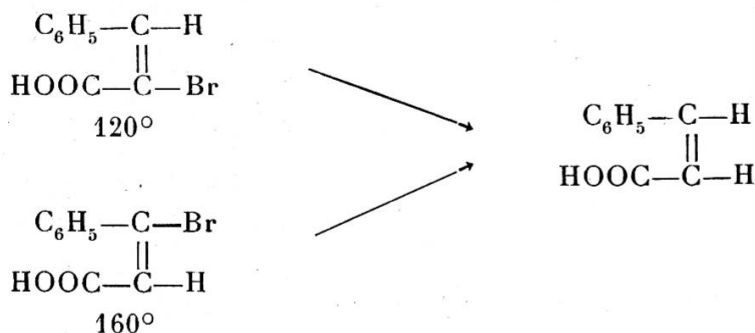
Ces quatre acides ont une très grande analogie avec les quatre acides monobromocinnamiques représentés par les formules suivantes :



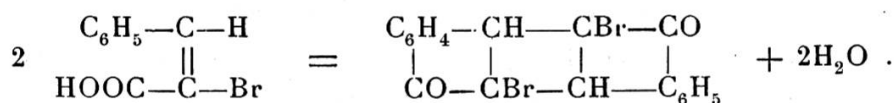
La découverte et l'étude de ces acides sont dues principalement à Glaser<sup>1</sup>, Michael<sup>2</sup>, Erlenmeyer<sup>3</sup> et Liebermann<sup>4</sup>. Leur configuration résulte de la transformation en acides allo- et iso-cinnamiques que deux d'entre eux subissent par réduction. Des deux acides  $\alpha$ -bromocinnamiques c'est celui fondant le plus bas

<sup>1</sup> *Ann.*, 143, 330. <sup>2</sup> *Ber.* 20, 550. <sup>3</sup> *Ann.*, 287, 1. <sup>4</sup> *Ber.* 23, 152.

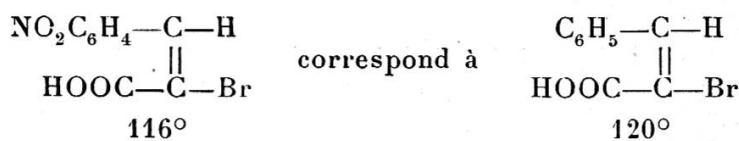
(120°) qui, par traitement avec la poudre de zinc, donne l'acide allocinnamique, tandis que chez les acides  $\beta$ -halogénés c'est la modification fondant le plus haut (160°) qui se convertit par ce moyen en acide allo-cinnamique.



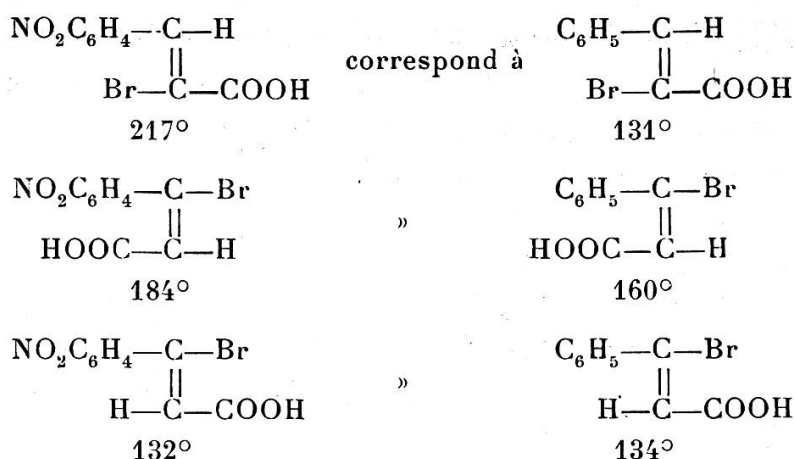
En particulier les configurations adoptées pour le couple des acides  $\alpha$ -halogénés trouvent une confirmation dans le fait que seule la modification fondant le plus bas subit, sous l'influence de l'acide sulfurique, une perte d'eau et une polymérisation qui la transforme en bromotruzone<sup>1</sup> :



En ce qui concerne les formules de configuration que nous attribuons aux acides *m*-nitro-bromocinnamiques, nous les basons sur l'analogie très grande qu'ils offrent avec les acides bromocinnamiques non nitrés. Ainsi, chez les deux couples d'acides  $\alpha$ -halogénés, la modification labile fond plus bas, est plus soluble, perd plus difficilement de l'acide bromhydrique et se forme en plus grande quantité à partir de l'acide dibromé que la modification stable; chez les deux couples des acides  $\beta$ -halogénés, c'est la modification stable qui fond le plus bas et possède une solubilité plus grande que la modification labile. Cette analogie dans les propriétés autorise à admettre une analogie dans les configurations. Par conséquent :



<sup>1</sup> Ber. 32, 2475.



L'analogie très grande que l'on constate entre ces deux séries de composés (nitrés et non nitrés) cesse cependant en un point : celui qui a trait à l'action de l'acide sulfurique sur les acides allo- $\alpha$ -halogénés. Nous avons mentionné plus haut que l'acide allo- $\alpha$ -bromocinnamique (120°) subit très facilement, sous l'action de l'acide sulfurique concentré, à froid et en quelques instants, une transformation en bromotruzone. Cette propriété ne se retrouve pas chez l'acide nitré correspondant (116°). Celui-ci peut rester longtemps à froid en solution sulfurique, sans subir de transformation en truxone; l'eau précipite l'acide non transformé. Si l'on chauffe cette solution sulfurique, l'acide s'isomérise, et donne la modification stable (217°). Cette incapacité de l'acide nitro-allo- $\alpha$ -bromocinnamique à subir la condensation truxonique ne peut pas être attribuée au fait que, grâce à l'isomérisation, l'acide serait protégé contre la condensation truxonique, puisque, même à chaud, l'isomérisation ne se produit que très lentement et qu'à froid, elle n'a pas lieu. Ainsi donc, l'entrée dans l'acide allo- $\alpha$ -bromocinnamique d'un groupe NO<sub>2</sub>, en méta a pour effet l'abolition de la capacité de l'acide à subir la condensation truxonique. Il serait intéressant d'examiner sous ce rapport l'acide p-nitro-allo- $\alpha$ -bromocinnamique et l'isomère correspondant o-nitré ; ce dernier n'est d'ailleurs pas encore connu.

### 3. Sur les propriétés additives des acides *m*-nitro-monobromocinnamiques.

Si l'on compare les acides nitrobromocinnamiques aux acides correspondants non nitrés, on constate une diminution de l'affi-

nitité de la double liaison pour le brome par l'entrée du groupe  $\text{NO}_2$  en méta. Cela ressort particulièrement de la comparaison de l'acide  $\alpha$ -bromocinnamique ( $131^\circ$ ) avec l'acide nitré de la même configuration ( $217^\circ$ ). Le premier fixe le brome lorsqu'il est exposé à l'état solide à l'action de ses vapeurs, le second n'en est pas capable.

Les quatre acides nitro-bromocinnamiques diffèrent entre eux par leur affinité pour le brome. Ainsi nous venons de dire que l'acide fusible à  $217^\circ$  est complètement inerte vis-à-vis du brome. Son stéréoisomère ( $116^\circ$ ) se combine à cet élément lorsqu'il est exposé à l'action de ses vapeurs. Mais le dérivé bromé, chauffé à quelques degrés au-dessus de son point de fusion, perd les deux atomes de brome. Les acides  $\beta$ -halogénés fixent tous deux le brome, et les dérivés bromés sont stables. Mais celui qui fond à  $186^\circ$  ne fixe le brome qu'à l'état de vapeurs, tandis que son stéréoisomère ( $132^\circ$ ) s'y combine, même en solution chloroformique.

Ces différences sont mieux illustrées par le tableau suivant, dans lequel on peut constater une augmentation graduelle de l'affinité pour le brome à mesure que l'on descend dans la série verticale :

$\begin{array}{c} \text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{H} \\ \parallel \\ \text{Br}-\text{C}-\text{COOH} \\ 217^\circ \end{array}$	Ne fixe le brome ni en solution, ni à l'état solide.
$\begin{array}{c} \text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{H} \\ \parallel \\ \text{HOOC}-\text{C}-\text{Br} \\ 116^\circ \end{array}$	Fixe le brome lorsqu'il est exposé à ses vapeurs, mais le perd un peu au-dessus de son point de fusion.
$\begin{array}{c} \text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{Br} \\ \parallel \\ \text{HOOC}-\text{C}-\text{H} \\ 184^\circ \end{array}$	Fixe le brome lorsqu'il est exposé à ses vapeurs, le produit bromé est stable.
$\begin{array}{c} \text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{Br} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{COOH} \\ 132^\circ \end{array}$	Fixe le brome, même en solution chloroformique.

De cette comparaison résulte la constatation intéressante que voici: on sait que chez les isomères cis-trans, la modification

labile et fondant le plus bas possède une plus grande chaleur de combustion que la modification stable et fondant le plus haut<sup>1</sup>. Conformément à cela, la double liaison de la modification labile montre plus d'affinité que celle de la modification stable<sup>2</sup>. On comprend alors pourquoi l'acide *m*-nitro-*allo-α*-bromocinnamique a une plus grande capacité additive pour le brome que son stéréoisomère.

Les acides *m*-nitro-*β*-bromocinnamiques, ainsi que les acides correspondants non nitrés, sont des exemples des rares exceptions où la modification labile fond plus haut que la modification stable. En outre, la modification stable (acide 132°) se combine au brome plus facilement que la modification labile (184°). Donc la double liaison de cette dernière possède moins d'affinité que celle de la première; d'où il résulterait ce fait curieux que la modification stable possède plus d'énergie que la modification labile. Pour cette raison il serait intéressant de faire l'étude thermo-chimique de ce couple d'acides.

#### 4. *Sur l'isomérisation de l'acide m-nitro-*allo-α*-bromocinnamique.*

Nous avons dit que cet acide se transforme en son stéréoisomère (217°) sous l'influence de la lumière. Le même agent convertit l'acide nitro-*allo-β*-bromocinnamique (184°) en son stéréoisomère (132°). Nous nous sommes particulièrement attachés à l'étude de l'isomérisation de l'acide *α*-bromé. Nous diviserons nos expériences en trois groupes, suivant les moyens employés pour effectuer l'isomérisation. Ce sont: *a.* la lumière, *b.* la chaleur, *c.* les agents chimiques.

##### *a. Isomérisation par la lumière.*

On expose une solution benzénique à 5 % de l'acide nitro-*allo-α*-bromocinnamique à l'action de la lumière solaire. Un précipité cristallin de l'acide fondant à 217° ne tarde pas à se former. Après trois jours, on filtre et on soumet les eaux-mères à la même série d'opérations. La quantité d'acide obtenue après

<sup>1</sup> *Ber.* 46, 260.

<sup>2</sup> *J. pr. Chem.*, 90, 177 [1914].

chaque filtration diminue et, en même temps, le produit devient de moins en moins pur. Il est probable qu'à côté de l'isomérisation il se produit encore quelque réaction secondaire.

Pour donner une idée de la facilité de cette isomérisation, nous citerons l'expérience suivante: 0,456 gr d'acide fondant à 116°, dissous dans 15 cc de benzène, sont exposés dans une éprouvette à l'action directe des rayons solaires. Après 10 minutes, le précipité commence à se former et après 3 1/2 heures le contenu de l'éprouvette est transformé en une masse semi-solide. On interrompt l'exposition et, pour dissoudre les petites quantités d'acide non transformé qu'aurait pu entraîner le précipité, on chauffe l'éprouvette pendant quelques minutes au bain-marie. Puis on laisse refroidir et on filtre. Il reste sur le filtre 0,186 gr d'acide transformé fusible à 215-217°; les eaux-mères, évaporées dans le vide, laissent 0,248 gr d'un résidu fondant entre 113° et 123°.

Dans une autre expérience, nous avons remplacé le benzène par l'acide acétique glacial. La transformation a encore lieu, sans qu'il se forme d'ailleurs de précipité quelconque. D'une solution de 0,5 gr de l'acide fondant à 116° dans 20 cc d'acide acétique nous avons pu retirer après trois jours d'exposition, 0,3 gr d'acide transformé.

L'isomérisation par la lumière n'est jamais complète, même après une exposition prolongée; ce n'est qu'après que l'on a isolé le produit de transformation (l'acide fondant à 217°) que l'isomérisation continue. Il s'établit donc un équilibre entre les deux modifications. Nous n'avons cependant pas réussi à opérer la transformation inverse. Il est curieux que, dans la transformation de l'acide nitro- $\beta$ -allo-bromocinnamique par la lumière, il ne s'établisse pas d'équilibre; en effet, après 4 jours d'exposition de cet acide en solution alcoolique, on obtient, après évaporation du dissolvant, l'acide stable (132°) presque pur.

L'humidité a une action accélérante sur l'isomérisation par la lumière, ainsi que d'ailleurs cela a été constaté dans certaines autres réactions photochimiques, p. ex. dans la formation photochimique de l'acide chlorhydrique à partir de ses éléments.

L'acide nitro- $\alpha$ -allo-bromocinnamique, préalablement séché dans le vide à 100°, est dissous dans du benzène séché sur du



sodium. Cette solution est introduite dans deux éprouvettes. Dans l'une d'elles on ajoute quelques gouttes d'eau. Les deux solutions sont exposées aux rayons solaires. Après environ 15 minutes, des cristaux de l'acide stable apparaissent dans la solution contenant de l'eau, et peu après le liquide en est complètement rempli. Pendant ce temps, la solution sèche reste claire. Ce n'est qu'après 1 1/2 heure d'exposition que des cristaux commencent à y apparaître.

Dans une autre expérience, une goutte d'eau fut introduite avec précaution dans la solution sèche, de manière à rester adhérente à la paroi de l'éprouvette. Après 10 minutes d'exposition au soleil, des cristaux apparurent à la surface de la goutte d'eau, formant ainsi une jolie rosette à partir de laquelle les cristaux se développèrent ensuite peu à peu dans toute la solution. Pendant ce temps-là, la solution sèche était restée exempte de cristaux.

Il est intéressant d'observer que Paal et Schulze<sup>1</sup>, ayant étudié la transformation par la lumière du *dibenzoyléthylène*,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH = CH \cdot CO \cdot C_6H_5$ , de la forme *trans* en forme *cis*, disent que l'humidité n'a pas d'influence sur cette réaction.

Nous avons constaté en outre qu'à l'état solide, l'acide nitro-*allo-α*-bromocinnamique peut également subir l'isomérisation par la lumière. Un peu d'acide fut étendu en couche mince sur un verre de montre lequel fut recouvert d'une plaque de verre et exposé aux rayons solaires. Après 4 jours, la substance avait le point de fusion 217°. La transformation était donc complète.

#### *b. Isomérisation par la chaleur.*

On introduit l'acide nitro-*allo-α*-bromocinnamique dans une éprouvette que l'on chauffe ensuite à 180-190° dans un bain d'acide sulfurique. La substance fond d'abord, étant donné que son point de fusion (116°) est considérablement dépassé. Après environ 20-30 minutes, le liquide devient moins fluide, puis pâteux et finalement se solidifie. A ce moment, l'isomérisation est complète et la substance possède alors le point de fusion de 217°.

L'isomérisation se produit également par sublimation de

<sup>1</sup> *Ber.* 35, 168.

l'acide dans le vide. La sublimation est accompagnée d'une décomposition partielle de la substance.

L'acide nitro-allo-bromo-cinnamique est chauffé en présence d'eau dans un tube scellé pendant 4 heures à 170°. Après refroidissement, la substance est retrouvée intacte sous la forme de longs cristaux.

*c. Isomérisation par des agents chimiques.*

Nous avons déjà signalé avec quelle facilité extraordinaire le brome produit l'isomérisation. Il suffit d'en ajouter quelques gouttes à la solution chloroformique de l'acide labile. Presque aussitôt, une cristallisation abondante de l'isomère stable se produit.

L'isomérisation a aussi lieu par le contact avec le chlore, mais plus lentement, ainsi qu'en témoigne l'expérience suivante : dans une solution chloroformique de l'acide labile, nous avons introduit du chlore jusqu'à refus. Après 3 heures de repos, la solution était encore claire, mais le lendemain elle contenait un dépôt de cristaux de l'acide stable.

Le résultat obtenu avec le chlore et le brome laissait prévoir un effet analogue avec l'iode. Mais, chose curieuse, il n'en est pas ainsi : l'iode ne produit pas l'isomérisation attendue, même dans des conditions favorables à la réaction, comme une température élevée et un contact prolongé. Voici les expériences qui ont été faites à ce sujet : une solution chloroformique de l'acide labile est additionnée d'une solution chloroformique d'iode, puis chauffée pendant une heure au bain-marie. La solution est encore laissée en repos jusqu'au lendemain. Elle ne renferme alors pas de cristaux, ce qui prouve que l'isomérisation n'a pas eu lieu. Pour nous en bien assurer, nous avons distillé le chloroforme et chauffé le résidu au bain-marie afin de volatiliser l'iode. La substance fondait à 116°, comme auparavant.

Dans un autre essai, nous avons laissé reposer deux jours une solution chloroformique de l'acide labile et d'iode. Après avoir chassé le chloroforme et l'iode, le résidu fondait toujours à 116°.

Enfin nous avons fait un essai avec l'éther méthylique de l'acide labile que nous avons laissé pendant 3 jours en solution chloroformique en contact avec l'iode. Ici encore l'isomérisation n'a pas eu lieu.

L'acide sulfurique concentré produit l'isomérisation de l'acide nitro-allo-bromocinnamique, mais il faut pour cela l'aide de la chaleur ; à froid, même par un contact prolongé des deux ingrédients, la transformation ne se produit pas. L'acide labile est dissous dans l'acide sulfurique à froid et cette solution laissée au repos pendant 8 jours. L'eau précipite au bout de ce temps l'acide non transformé.

Une solution sulfurique de l'acide labile est chauffée au bain-marie pendant quatre heures. En ajoutant ensuite l'eau, on précipite l'acide nitrobromocinnamique stable (217°). Par une série d'essais, nous avons établi qu'il faut chauffer au moins deux heures pour que l'isomérisation soit complète.

Rappelons ici que l'acide allo- $\alpha$ -bromocinnamique se comporte envers l'acide sulfurique autrement que l'acide nitré. Lorsqu'on le dissout à froid dans l'acide sulfurique et qu'on verse peu après cette solution dans l'eau, c'est la bromotruzone qui se dépose.

Quant à l'acide chlorhydrique, il se comporte comme l'acide sulfurique ; il ne produit pas l'isomérisation à froid, mais bien à chaud. Une solution acétique de l'acide labile est additionnée d'acide chlorhydrique fumant, puis chauffée au bain-marie pendant 2 1/2 heures. L'eau précipite l'acide stable.

Ainsi donc, le brome et le chlore produisent l'isomérisation déjà à froid, les acides sulfurique et chlorhydrique seulement à chaud, tandis que l'iode ne le fait en aucun cas. Ce fait est d'autant plus remarquable que l'iode est par ailleurs un excellent agent d'isomérisation p. ex. pour les éthers de l'acide maléïque.

On constate ainsi que l'isomérisation dont est susceptible un corps non saturé labile ne peut pas être produite par tous les agents isomérisateurs connus. Pour chaque corps non saturé, il n'existe qu'un nombre restreint d'agents capables de provoquer l'isomérisation. Nous avons déjà attiré l'attention sur ce fait<sup>1</sup> en en donnant l'explication théorique. Nous nous contenterons ici de la remarque que le fait en question se trouve en relation intime avec le mécanisme de l'isomérisation et avec la capacité des agents isomérisateurs de former avec les corps soumis à l'isomérisation des combinaisons moléculaires instables.

(*A suivre*).

<sup>1</sup> *J. pr. Chem.*, 90, 177 [1914].