

Zeitschrift: Archives des sciences physiques et naturelles
Band: 45 (1918)

Artikel: Étude de l'acide m-nitrocinnamique bromé dans la chaîne latérale [suite et fin]
Autor: Reich, S.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-743001>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 07.10.2024

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

ÉTUDE
DE
L'ACIDE *m*-NITROCINNAMIQUE
BROMÉ DANS LA CHAÎNE LATÉRALE

PAR

S. REICH

En collaboration avec MM. Agamirian, S. Kœhler, J. Gajkowski
et M^{lle} E. Lubeck.

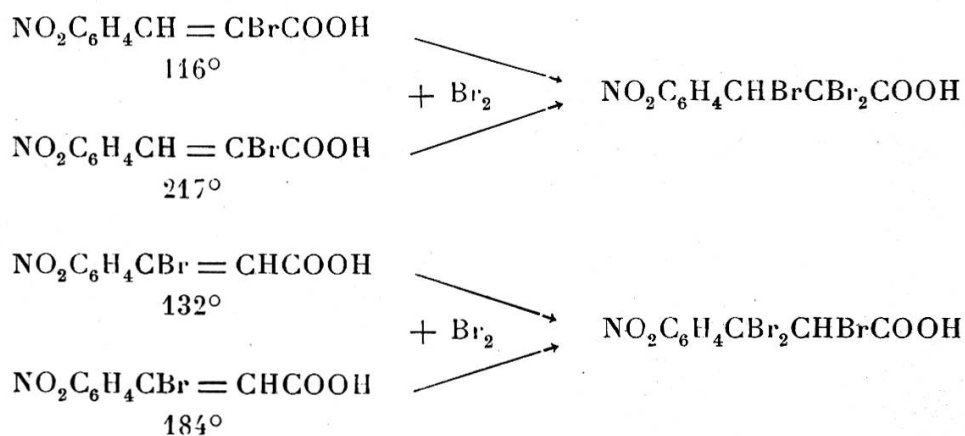
(Recherches faites au laboratoire de chimie organique
de l'Université de Genève)

(Suite et fin).

CHAPITRE III

SUR LES ACIDES NITROPHÉNYL-TRIBROMOPROPIONIQUES.

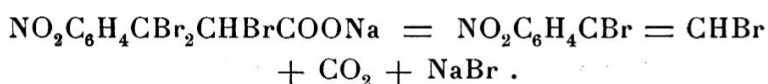
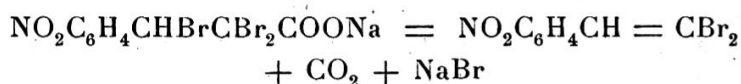
La préparation de ces acides est indiquée par les schémas suivants :



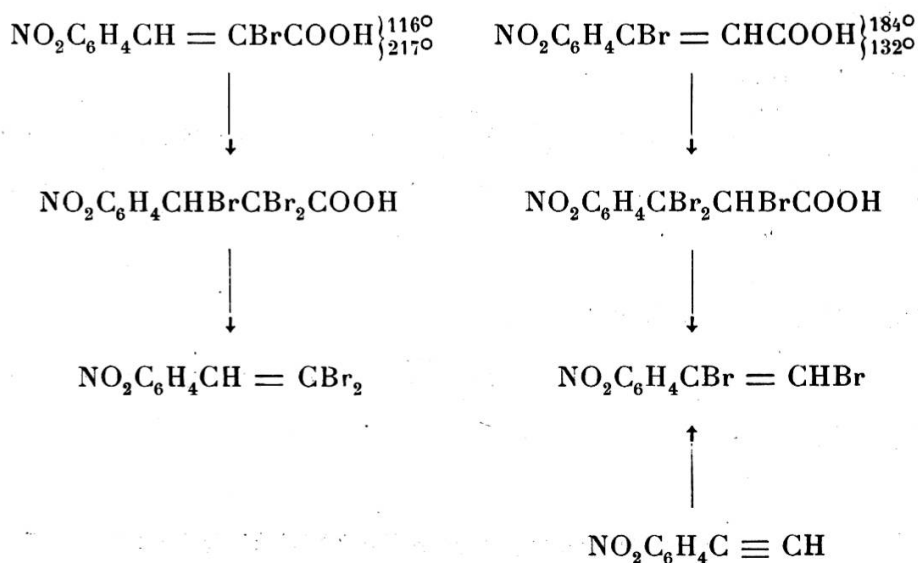
Il faut cependant remarquer que l'acide fusible à 217° ne fixe

pas le brome directement, mais seulement sous la forme de son sel sodique.

Les deux acides tribromés diffèrent par leur stabilité. L'acide *nitrophényl- α , α , β -tribromopropionique* perd deux atomes de brome lorsqu'on le chauffe à quelques degrés au-dessus de son point de fusion. Dans les mêmes conditions, son isomère, l'acide *α , β , β -tribromé*, reste inaltéré. Les deux acides se dissolvent à froid dans le carbonate de sodium avec formation de solutions claires. Lorsqu'on chauffe ces solutions au bain-marie, elles se troublent d'abord, puis déposent une huile qui est le *m-nitro-dibromostyrolène*. Ces réactions répondent aux équations suivantes :



Ce dernier dérivé dibromé du styrolène a été trouvé identique à celui obtenu par bromuration du *m-nitrophénylacétylène*. Comme il n'y a pas de doute que, dans la formation des nitrostyrolènes bromés à partir des acides tribromés, c'est l'atome de brome situé en position β qui est éliminé, on a ainsi une confirmation de l'exactitude de la position que nous avons attribuée au brome dans les acides nitrobromocinnamiques. Cela ressort plus clairement du schéma suivant :



Acide m-nitrophényl- α , α , β -tribromopropionique

Ce corps se forme par l'action des vapeurs de brome sur l'acide *m*-nitro- α -bromocinnamique. Pour le purifier, on le dissout dans le benzène bouillant et on ajoute de la ligroïne jusqu'à ce que la cristallisation commence. Il se forme de petites paillettes brillantes, fondant à 156-157°, très facilement solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et l'acide acétique glacial, assez solubles dans le benzène chaud, mais insolubles dans la ligroïne.

Cet acide est peu stable. Un échantillon abandonné longtemps dans le vide se recouvre d'une légère croûte de cristaux soudés entre eux ; en même temps de petites gouttelettes huileuses se déposent. Le produit a subi un abaissement notable de son point de fusion qui descend entre 90° et 150° ; mais, après une seule recristallisation dans un mélange de benzène et de ligroïne, il remonte à sa hauteur primitive.

L'acide en question fond sans décomposition à 157°, mais lorsqu'on dépasse légèrement cette température, on observe le dégagement d'un gaz. En répétant cette expérience avec une quantité plus grande de substance, nous avons pu constater le départ de brome par volatilisation. Après 3 heures de chauffe à 160-180°, la substance est complètement transformée en acide *m*-nitro- α -bromocinnamique, fondant à 217°. Dans une autre expérience, l'acide a été chauffé pendant 3 heures à 100° sous pression réduite, mais aucun dégagement de brome n'a été observé.

Analyse.

Substance : 0,2070 gr	AgBr : 0,2728 gr
Trouvé	Calculé pour $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4\text{NBr}_3$
Br 56,08 %	55,53 %

Ether méthylique de l'acide m-nitrophényl- α , α , β -tribromopropionique.

On obtient ce corps en exposant à l'action des vapeurs de brome l'un ou l'autre des deux éthers *m*-nitro- α -monobromocinnamiques. Dissous dans la ligroïne à chaud, il cristallise par refroidissement en petits prismes allongés et incolores. Après

plusieurs cristallisations, son point de fusion se maintient entre 107° et 110°. Il est facilement soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et l'acide acétique glacial.

Acide m-nitrophényl- α , β , β -tribromopropionique



On obtient cet acide par fixation de deux atomes de brome à l'un ou l'autre des deux acides *m*-nitro- β -monobromocinnamiques. Purifié par cristallisation dans le benzène, il se présente en aiguilles incolores, groupées en rosettes et fusibles à 165°. Sa solubilité dans l'éther, le benzène, le chloroforme et l'acide acétique est très grande, elle est assez forte dans l'alcool et la ligroïne, très faible dans l'eau chaude. Chauffé une demi-heure à la température de 160-180° il ne subit qu'une décomposition insignifiante; en tout cas, aucun dégagement de brome n'a été observé.

Analyse.

Substance : 0,1392 gr	AgBr : 0,1782 gr
Trouvé	Calculé pour $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4\text{NBr}_3$
Br 55,00 %	55,53 %

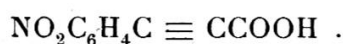
Ether méthylique de l'acide m-nitrophényl- α , β , β -tribromopropionique.

On le prépare par bromuration de l'éther méthylique de l'acide nitro- β -monobromocinnamique. Après plusieurs cristallisations dans l'éther de pétrole, il se dépose sous la forme de petits prismes incolores, fondant à 94-95°, facilement solubles dans l'alcool, l'éther, le benzène et le chloroforme.

CHAPITRE IV

SUR QUELQUES COMPOSÉS A TRIPLE LIAISON.

Acide m-nitrophénylpropiolique.



Pour préparer cet acide, il faut faire agir la quantité théorique de potasse alcoolique sur l'acide *m*-nitro- α -bromocinnamique

stable (217°). Si l'on fait agir la potasse alcoolique sur l'acide *m*-nitrophényl- α , β -dibromopropionique en vue d'enlever deux molécules d'acide bromhydrique, on n'obtient pas l'acide nitrophénylpropionique, car, pour la soustraction totale de l'acide bromhydrique, il est nécessaire de soumettre l'acide dibromé à une action énergique de l'alcali; mais alors le groupe nitro est également attaqué et on obtient l'acide *m*-azoxy-phénylpropionique. La même chose n'a pas lieu lorsque le groupe NO_2 se trouve en ortho ou en para. Les deux acides *ortho*- et *para*-nitrophényl- α , β -dibromopropioniques soumis à l'action d'un excès d'alcali, même en solution aqueuse, se transforment directement dans les acides nitrophénylpropioniques correspondants¹. Les atomes de brome des acides nitrophényl-dibromopropioniques sont donc plus mobiles dans les isomères ortho et para que dans l'isomère méta. D'où résulte que l'influence qu'exerce le groupe nitro sur la chaîne latérale est beaucoup plus faible lorsqu'il se trouve en méta qu'en ortho ou para. Qu'il existe une influence du groupe NO_2 en méta sur la chaîne latérale, cela résulte de la comparaison de l'acide *m*-nitrophénylpropionique avec l'acide correspondant non nitré. Celui-ci fixe quatre atomes de brome² tandis que le dérivé nitré n'en fixe que deux; il se comporte, sous ce rapport, comme ses isomères ortho-et para-nitrés.

Pour préparer l'acide *m*-nitrophénylpropionique, on ajoute à une solution alcoolique à 10 % de l'acide *m*-nitro- α -bromocinnamique stable la quantité calculée (2 molécules) de potasse alcoolique à 10 %. Le mélange s'échauffe. Il se forme un dépôt semi-solide de nitrobromocinnamate de potassium. On chauffe alors au bain-marie. La réaction progressant, le dépôt de sel disparaît peu à peu et, en même temps, il se forme un précipité de bromure de potassium. Au bout de quatre heures, la réaction est terminée. On éloigne alors la plus grande partie de l'alcool par distillation et on ajoute au résidu un excès d'eau. On obtient ainsi un liquide qui est rendu trouble par la précipitation d'une petite quantité de *m*-nitrophénylacétylène. On éloigne celui-ci par l'éther et, après avoir acidifié la solution, on extrait l'acide nitrophénylpropionique par le même dissolvant. La solution étherée, filtrée et séchée, laisse par évaporation un résidu solide coloré en jaune par des impuretés. L'acide nitrophénylpropionique ainsi préparé contient toujours un peu d'acide nitrobromocinnamique qui n'est pas entré en réaction. Pour l'en débarrasser, on le dissout dans l'eau bouillante et on

¹ *Ann.*, 212, 157.

² *Ann.*, 143, 330.

laisse la solution se refroidir lentement. L'acide nitro-bromocinnamique cristallise le premier. On filtre alors rapidement la solution encore tiède. Le filtrat se coagule alors en une gelée blanche, élastique, qui, sous le microscope, apparaît comme un amas de longs filaments cristallins enchevêtrés. On essore à la trompe et, pour chasser l'eau que retiennent fortement les particules cristallines, on sèche à 100°. La substance fond d'abord, mais se solidifie bientôt. Ce produit peut déjà servir de point de départ à la préparation des corps qui en dérivent. Mais, pour en tirer un acide nitro-phénylpropionique tout à fait pur, il faut le dissoudre dans le benzène et ajouter à cette solution de la ligroïne (la proportion la plus favorable est 15 cc de benzène et 10 cc de ligroïne par gramme de substance) : l'acide se dépose alors sous la forme de courtes aiguilles blanches, groupées en rosettes et fondant à 143°. Le rendement n'est qu'environ 60 % du rendement théorique.

Analyse.		
Substance : 0,1996 gr	CO ₂ : 0,4136 gr	H ₂ O : 0,0494 gr
Trouvé	Calculé pour C ₉ H ₅ O ₄ N	
C 56,50 %	56,52 %	
H 2,77 %	2,63 %	

L'acide *m*-nitrophénylpropionique est aisément soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène, le chloroforme et l'acide acétique; il est peu soluble dans le sulfure de carbone, et insoluble dans la ligroïne. Chauffé avec de l'eau, il fond avant de se dissoudre, en formant au fond du ballon une couche jaunâtre d'aspect huileux. En refroidissant la solution, on obtient le précipité caractéristique décrit plus haut. En solution chloroformique, cet acide fixe facilement deux atomes de brome. Exposé à l'état solide aux vapeurs de brome, il fixe également deux atomes seulement. Il se combine facilement avec une molécule d'acide chlorhydrique ou bromhydrique. Chauffé avec de l'eau dans un tube scellé, il se décompose en anhydride carbonique et nitrophénylacétylène.

Dans le but d'éthérifier l'acide nitrophénylpropionique, nous l'avons dissous dans l'alcool méthylique et nous avons fait passer dans cette solution un courant d'acide chlorhydrique gazeux. En même temps qu'une éthérification, il s'est produit une fixation d'une molécule d'acide chlorhydrique, de sorte que nous avons obtenu le composé suivant :

Ether méthylique de l'acide m-nitro-β-chlorocinnamique



Ce corps est purifié par plusieurs cristallisations dans l'éther

de pétrole. Il forme des cristaux incolores, fusibles à 113-114° et facilement solubles dans l'alcool, l'éther et le chloroforme.

Dosage du chlore.

Substance : 0,0700 gr	AgCl : 0,0432 gr
Trouvé	Calculé pour C ₁₀ H ₈ O ₄ NCl
Cl 15,26 %	14,68 %

Les acides ortho- et para-nitrophénylpropioniques, traités par l'alcool et l'acide chlorhydrique, se convertissent en éthers, sans fixer, en même temps, l'acide chlorhydrique.

m-nitrophénylacétylène



Nous avons déjà signalé l'apparition de ce corps au cours de la préparation de l'acide nitrophénylpropionique. On l'obtient en plus grande quantité par les deux procédés que voici :

1° On chauffe à 150° pendant 5 heures 1 gr d'acide *m*-nitrophénylpropionique avec 15 cc d'eau dans un tube scellé. Lorsque, après refroidissement, on ouvre le tube, on trouve au fond une huile brune qui, chauffée à l'air libre, se décompose avec explosion. Néanmoins elle peut être purifiée par distillation sous pression réduite. Il passe alors, à la température de 120° et sous la pression de 11 mm, un liquide incolore, d'odeur agréable qui jaunit avec le temps, même en tube scellé. Par refroidissement, il se prend en cristaux jaunes, fondant à 26°.

2° Le second procédé, plus pratique, de préparation du *m*-nitrophénylacétylène consiste à enlever l'acide bromhydrique au *m*-nitro-bromostyrolène, NO₂C₆H₄CH = CHBr. Dans ce but, on ajoute à la solution alcoolique de ce dernier, la quantité calculée (1 molécule) de potasse alcoolique et on chauffe pendant 4 heures au bain-marie. Ensuite on distille l'alcool, on ajoute de l'eau au résidu pour dissoudre le bromure de potassium et on extrait le nitrophénylacétylène avec de l'éther. Cette solution est séchée sur du chlorure de calcium, puis distillée. L'huile qui reste est purifiée par distillation dans le vide. Il ne faut pas pousser la distillation jusqu'à ce que tout soit passé, car autrement vers la fin, le résidu dans le ballon fait explosion ce qui provoque aussi l'explosion du nitro-phénylacétylène déjà passé. 33 gr de nitro-bromostyrolène ont donné 13 gr de nitro-phénylacétylène pur, soit 62 % du rendement théorique.

Le *m*-nitrophénylacétylène est très facilement soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène, le sulfure de carbone, la ligroïne et l'acétone ; par contre, il est insoluble dans l'acide acétique glacial. Sa solution alcoolique donne avec une solution ammoniacale de nitrate d'argent un précipité volumineux, jaune-ver-

dâtre; avec le chlorure cuivreux ammoniacal un précipité gélatineux, de couleur rouge brique, qui ressemble beaucoup à un précipité d'oxyde ferrique.

Si on introduit le *m*-nitrophénylacétylène dans l'acide sulfurique concentré, il se décompose avec explosion. Néanmoins on peut préparer une solution sulfurique de ce corps en procédant comme suit : On introduit une goutte de nitro-phénylacétylène dans une éprouvette contenant un peu d'acide sulfurique à 80 % et on chauffe le mélange avec précaution jusqu'à dissolution. Avant d'introduire une nouvelle quantité de nitrophénylacétylène, on a soin de bien refroidir la solution.

Le *m*-nitrophénylacétylène fixe facilement une molécule d'eau, en se transformant en *m*-nitro-acétophénone. Pour opérer cette réaction, il suffit de verser la solution sulfurique obtenue comme il vient d'être dit dans un excès d'eau. Il se dépose aussitôt un corps blanc qui, après cristallisation dans l'alcool dilué, fond à 81°. Un mélange de ce corps et de *m*-nitroacétophénone possède le même point de fusion.

Analyse.		
Substance : 0,1852 gr	CO ₂ : 0,4424 gr	H ₂ O : 0,0580 gr
Trouvé	Calculé pour C ₈ H ₅ O ₂ N	
C 65,13 %	65,27 %	
H 3,45 %	3,43 %	

Di-m-nitrophényl-diacétylène



Le phénylacétylénure cuivreux est facilement converti par oxydation en diphényl-diacétylène¹. L'ortho-nitrophénylacétylène est susceptible de la même transformation². tandis que le para-nitrophénylacétylène résiste à cette oxydation³. Nous avons constaté que le *m*-nitrophénylacétylène se comporte comme l'isomère ortho, son sel cuivreux se transforme par l'action oxydante du ferricyanure de potassium en di-nitrophényl-diacétylène.

¹ *Ann.*, 154, 159.

² *Ber.*, 15, 57.

³ *Ann.*, 212, 157.

On prépare d'abord le sel cuivreux, en ajoutant du chlorure cuivreux ammoniacal à la solution alcoolique du *m*-nitrophénylacétylène. Le précipité volumineux qui se forme est essoré à la trompe, lavé à l'eau, puis mis en suspension dans l'eau. On y ajoute une solution de ferricyanure de potassium (1 mol) et une solution de potasse caustique (1 mol) et on laisse reposer 15 heures, en agitant le mélange de temps en temps. Le mélange est ensuite extrait par l'éther, et le résidu solide qui reste après distillation de l'éther, est cristallisé deux fois dans l'alcool. On obtient alors des cristaux jaunes, fusibles à 149-150°.

Microanalyse.

Substance : 5,97 mgr	CO ₂ : 14,4 mgr	H ₂ O : 1,16 mgr
Trouvé	Calculé pour C ₁₆ H ₈ O ₄ N ₂	
C 65,78 %	65,73 %	
H 2,17 %	2,77 %	

Dérivé tétrabromé du di-m-nitrophényl-diacétylène

Par bromuration du di-*m*-nitrophényl-diacétylène on obtient un dérivé tétrabromé. Même lorsqu'on expose la substance à une action énergique des vapeurs de brome pendant quatre jours, elle n'en fixe que quatre atomes. Straus¹ a constaté que le diphényl-diacétylène ne peut également se combiner à plus de quatre atomes de brome. Par l'étude des produits d'oxydation, il a démontré que ceux-ci sont fixés aux quatre atomes de carbone :



Nous admettons, par analogie, que notre dérivé tétrabromé a une constitution semblable :



On expose le dinitrophényl-diacétylène, pendant quelque temps, aux vapeurs de brome. Le produit obtenu est purifié par deux cristallisations successives dans l'acide acétique glacial. On obtient le dérivé tétrabromé sous la forme de cristaux brillants, fusibles à 160-161°.

Dosage du brome.

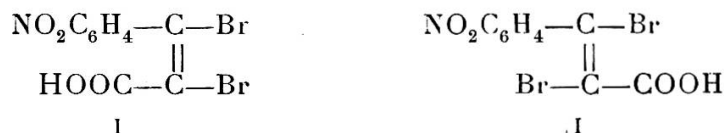
Substance : 0,1160 gr	AgBr : 0,1410 gr
Trouvé	Calculé pour C ₁₆ H ₈ O ₄ N ₂ Br ₄
Br 51,73 %	52,23 %

¹ *Ann.*, 342, 190.

CHAPITRE V

ACIDES *m*-NITRO- α , β -DIBROMOCINNAMIQUES.

Nous avons dit que l'acide *m*-nitrophénylpropiolique ne fixe que deux atomes de brome. Si l'on opère la bromuration en solution chloroformique, on obtient un mélange de deux stéréoisomères. De ces deux corps, l'un (point de fusion 136°) doit être considéré comme le produit primaire de la réaction; il a donc la configuration *cis* (I), l'autre, fondant à 162°, provient d'une transformation ultérieure du premier, c'est donc l'isomère *trans* (II).



Mais si l'on expose l'acide nitrophénylpropiolique à l'état solide à l'action des vapeurs de brome, il ne se forme qu'un seul des deux isomères, celui qui fond à 136°. La transformation de ce corps en son stéréoisomère ne se produit donc pas. Par contre, par exposition de sa solution aux rayons solaires, son isomérisation s'opère facilement.

Acide cis-m-nitro- α , β -dibromocinnamique.

On ajoute à la solution chloroformique de l'acide *m*-nitrophénylpropiolique un excès de brome dissous dans le même solvant. Après 24 heures, on distille le chloroforme et on dissout le résidu dans le benzène bouillant. Cette solution encore chaude, est additionnée d'un peu de ligroïne. Par refroidissement, il se dépose tout d'abord des aiguilles de l'acide *trans*-nitro-dibromocinnamique. On filtre alors et, par addition d'une nouvelle quantité de ligroïne, on précipite l'acide *cis*. Après quelques cristallisations dans un mélange de benzène et de ligroïne, on obtient l'acide *cis* sous la forme de petits grains blancs cristallins, fondant à 135-136°.

Le stéréoisomère *trans* ne se forme pas si toutes les opérations sont effectuées dans l'obscurité. Il ne se forme pas non plus lors-

que l'acide nitrophénylpropiolique solide est bromuré par les vapeurs de brome.

L'acide *cis* métanito- α , β -dibrocinnamique est facilement soluble dans tous les dissolvants organiques usuels, sauf la ligroïne. En outre, il se dissout facilement dans l'eau chaude.

Il n'est pas capable de fixer le brome. Exposé à l'action des vapeurs de cet élément, il brunit, mais, même après une exposition prolongée, l'accroissement de son poids n'atteint qu'un cinquième de la valeur exigée par la théorie.

Enfin, exposé en solution chloroformique additionnée d'un peu de brome à l'action de la lumière solaire, il se transforme facilement en son stéréoisomère.

Dosage du brome.	
Substance : 0,1494 gr	AgBr : 0,1606 gr
Trouvé	Calculé pour $C_9H_5O_4NBr_2$
Br 45,75 %	45,56 %

Ether méthylique de l'acide cis-m-nitro- α , β -dibromocinnamique.

On prépare cet éther d'après la méthode habituelle. Après avoir été purifié par cristallisation dans la ligroïne, il forme de gros cristaux rhomboédriques, fusibles à 88°. Il est facilement soluble dans tous les solvants organiques habituels.

Par l'action des vapeurs de brome son poids n'est nullement modifié.

Acide trans-m-nitro- α , β -dibromocinnamique.

Il a déjà été question des conditions qui favorisent la formation de ce corps durant l'addition du brome à l'acide *m*-nitrophénylpropiolique. On l'obtient en outre, en exposant à l'action de la lumière solaire une solution chloroformique à 10-15 % de son stéréoisomère, additionnée d'un peu de brome. La lumière provoque au bout de 24 heures un dépôt abondant de longues aiguilles. On filtre et on dissout le précipité dans le benzène. Par addition de ligroïne, l'acide cristallise en longues aiguilles, groupées en rosettes et fondant à 162°. Ces cristaux sont facilement solubles dans l'alcool, l'éther, le benzène et l'acide acéti-

que glacial ; assez peu solubles dans l'eau chaude et dans le chloroforme ; peu solubles dans la ligroïne.

L'acide *trans-m*-nitro- α , β -dibromocinnamique n'entre pas en réaction avec le brome. Le poids d'un échantillon soumis pendant trois jours à l'action des vapeurs de brome ne change pas.

Dosage du brome.

Substance : 0,1596 gr AgBr : 0,1708 gr

Trouvé Calculé pour $C_9H_5O_4NBr_2$
Br 45,54 % 45,56 %

Ether méthylique de l'acide trans-m-nitro- α , β -dibromocinnamique.

Pour purifier ce corps, on le dissout dans le benzène et on ajoute de la ligroïne à la solution froide. L'éther se dépose sous la forme de longues aiguilles nacrées qui fondent à 118-119°. Il est facilement soluble dans tous les dissolvants organiques usuels, sauf la ligroïne.

Il ne fixe pas de brome sous l'action des vapeurs de cet élément.

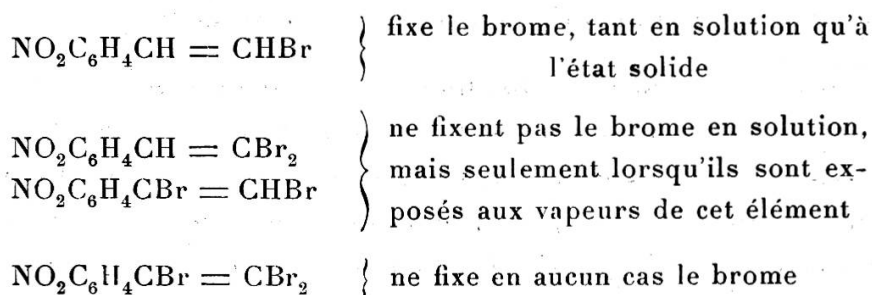
CHAPITRE VI

SUR QUELQUES DÉRIVÉS BROMÉS DU *m*-NITROSTYROLÈNE.

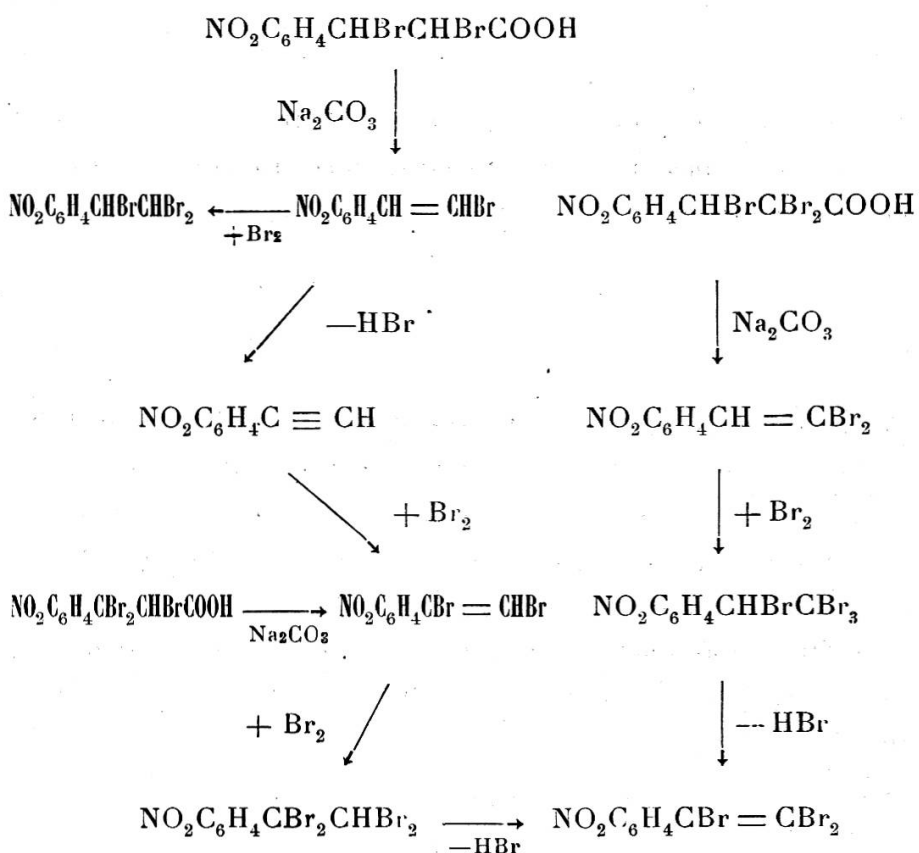
Voici la liste des composés bromés du *m*-nitrostyrolène que nous avons préparés :

	Formule	Point de fusion
(2 stéréoisomères)	$NO_2C_6H_4CH = CHBr$	huile et 76-77°
	$NO_2C_6H_4CHBrCHBr_2$	86-87°
(2 stéréoisomères)	$NO_2C_6H_4CBr = CHBr$	50-51° et 79°
	$NO_2C_6H_4CBr_2CHBr_2$	96-97°
	$NO_2C_6H_4CH = CBr_2$	58°
	$NO_2C_6H_4CHBrCBr_3$	87°
	$NO_2C_6H_4CBr = CBr_2$	90°

La comparaison des composés non saturés de cette série montre que leur affinité pour le brome diminue à mesure qu'ils deviennent plus riches en brome. Ainsi :



Les réactions qui donnent naissance à tous ces composés sont résumées par le tableau suivant :



m-Nitro-monobromostyrolène

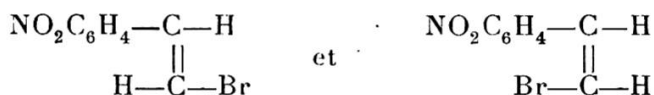


On met en suspension 40 gr d'acide *m*-nitro-phényl-dibromopropionique dans 300 cc d'eau et on ajoute 13 gr de carbonate de sodium anhydre. L'acide entre en solution. En chauffant au bain-marie on provoque le dépôt d'une huile. On chauffe encore une demi-heure, puis on reprend l'huile par de l'éther. Cette

solution est séchée sur du chlorure de calcium, puis l'éther est évaporé. Il reste une huile jaune qui, après quelques jours de repos, dépose des cristaux. Ceux-ci sont séparés par filtration, puis purifiés par cristallisation dans l'acide acétique. On obtient des cristaux d'un jaune pâle, fusibles à 76-77°.

Analyse.		
Substance : 0,1319 gr	CO ₂ : 0,2039 gr	H ₂ O : 0,0330 gr
Trouvé	Calculé pour C ₈ H ₆ O ₂ NBr	
C 42,16 %	42,11 %	
H 2,80 %	2,65 %	

L'huile, séparée des cristaux, ne se solidifie pas, même après six mois de repos. C'est le stéréoisomère du corps solide. La théorie prévoit en effet l'existence de deux formes :

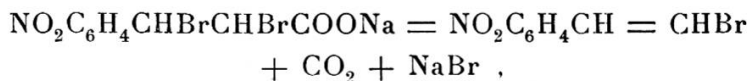


L'analyse élémentaire de l'huile donne des chiffres qui concordent parfaitement avec la formule d'un nitro-monobromostyrolène. La stéréoisomérisation résulte du fait que les deux composés, l'huile et le corps solide, donnent par bromuration le même produit. L'huile distille dans le vide, avec une légère décomposition. Par l'action de la potasse alcoolique, la forme huileuse perd plus facilement l'acide bromhydrique que la forme solide.

Acide m-nitrobenzoyl-acétique



La formation des nitro-bromostyrolènes, qui a lieu selon l'équation :



est accompagnée de réactions secondaires. Celles-ci donnent naissance à un mélange complexe de produits, d'où nous avons pu isoler un corps homogène, que nous supposons être l'acide *m-nitrobenzoyl-acétique*, qui n'est pas encore connu.

La solution aqueuse que l'on obtient après l'extraction du nitro-bromostyrolène par l'éther, est acidifiée. Il se dépose une huile que l'on extrait par l'éther. Cette solution est séchée sur du sulfate de sodium, puis distillée. Il reste une huile visqueuse qui se solidifie partiellement, après plusieurs jours de repos. Le produit est alors pressé sur une assiette poreuse, qui absorbe la partie huileuse, et le reste est purifié par cristallisation dans l'eau bouillante. On obtient ainsi des cristaux blancs, exempts de brome, et dont le point de fusion est voisin de 150°. La fusion se fait avec décomposition et le point de fusion varie suivant que l'on élève la température rapidement ou lentement.

Analyse.

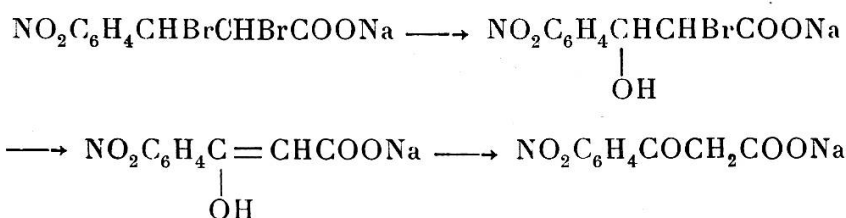
Substance : 0,1154 gr CO₂ : 0,2204 gr H₂O : 0,0368 gr

Substance : 0,1332 gr

Azote : 8,7 cc à 15° et sous 701 mm

Trouvé	Calculé pour C ₉ H ₇ O ₅ N
C 52,09 %	51,66 %
H 3,57 %	3,37 %
N 7,01 %	6,70 %

La formation d'un acide nitrobenzoylacétique n'a rien de surprenant. Elle est due probablement à la succession des réactions suivantes :

*m*-Nitrophényl-tribrométhane

On dissout le nitrobromostyrolène dans du chloroforme et on ajoute la quantité calculée de brome. La solution s'échauffe et un peu d'acide bromhydrique se dégage. Après quelques heures de repos, on distille le chloroforme. Il reste une huile qui ne tarde pas à cristalliser. Après cristallisation dans l'acide acétique, on obtient des cristaux jaunes, fondant à 86-87°.

Analyse.

Substance : 0,1096 gr CO₂ : 0,1008 gr H₂O : 0,0178 gr

Substance : 0,1530 gr AgBr : 0,2192 gr

	Trouvé	Calculé pour $C_8H_6O_2NBr_3$
C	24,51 %	24,69 %
H	1,77 %	1,88 %
Br	60,97 %	61,64 %

m-Nitro- β -dibromostyrolène

On dissout l'acide *m*-nitrophényl- α , β -tribromopropionique dans le carbonate de sodium et on chauffe la solution au bain-marie. Il se dépose une huile qui se solidifie par refroidissement. Par cristallisation dans l'éther de pétrole, on obtient des aiguilles faiblement jaunâtres, groupées en rosettes. Point de fusion 58°.

Dosage du brome.

Substance : 0,1932 gr AgBr : 0,2378 gr

	Trouvé	Calculé pour $C_8H_5O_2NBr_2$
Br	52,37 %	52,76 %

m-Nitro- α , β -dibromostyrolène

Par bromuration du *m*-nitrophénylacétylène on obtient deux isomères, conformément aux deux configurations possibles :



L'un de ces isomères fond à 50-51°, il correspond probablement à la configuration *cis*, l'autre qui fond à 79°, possède alors la configuration *trans*. Le premier se forme, si l'on opère la bromuration en solution diluée, à froid et à l'abri de la lumière. On obtient le second, si l'on n'observe pas toutes ces conditions.

a) *Modification labile, cis.*

On dissout 2 gr de *m*-nitrophénylacétylène dans 100 cc de chloroforme et on ajoute, à 0° et dans un endroit obscur, une solution chloroformique de la quantité théorique de brome (1 mol). On laisse reposer quelques heures, puis on distille le chlo-

roforme. Il reste une huile qui cristallise peu après. Par cristallisation dans l'éther de pétrole, on obtient des cristaux blancs, fusibles à 50-51°.

Analyse.		
Substance : 0,1435 gr	CO ₂ : 0,1657 gr	H ₂ O : 0,0308 gr
Trouvé	Calculé pour C ₈ H ₅ O ₂ NBr ₂	
C 31,49 %	31,28 %	
H 2,40 %	1,64 %	

b) *Modification stable, trans.*

Une solution de 2 gr de nitrophénylacétylène dans 25 cc de chloroforme est additionnée de la quantité calculée de brome. Après une demi-heure, on distille le chloroforme. L'huile qui reste se solidifie aussitôt. Purifié par cristallisation dans l'éther de pétrole, on obtient des cristaux, fusibles à 79°.

Analyse.		
Substance : 0,1260 gr	CO ₂ : 0,1481 gr	H ₂ O : 0,0228 gr
Trouvé	Calculé pour C ₈ H ₅ O ₂ NBr ₂	
C 32,31 %	31,28 %	
H 2,03 %	1,64 %	

Les deux isomères sont facilement solubles dans l'alcool, l'acétone, le chloroforme, le benzène, la ligroïne et le sulfure de carbone et insolubles dans l'acide acétique. La modification stable (79°) est un peu moins soluble que la modification labile.

On obtient en outre la modification stable en traitant l'acide *m*-nitrophényl- α , β , β -tribromopropionique par le carbonate de sodium.

Les deux modifications donnent par bromuration le même dérivé bromé suivant.

m-Nitrophényl-tétrabrométhane



La bromuration est opérée par l'action des vapeurs de brome sur les substances solides, les nitrodibromostyrolènes ne pouvant pas fixer le brome en solution. Le produit est purifié par cristallisation dans l'acide acétique. Cristaux incolores, fusibles à 96-97°.

Dosage du brome.

Substance : 0,1489 gr AgBr : 0,2391 gr

Trouvé	Calculé pour $C_8H_5O_2NBr_4$
Br 68,33 %	68,52 %

m-Nitrophényl-tétrabrométhane

Ce corps est un isomère du composé précédent. On l'obtient par l'action des vapeurs de brome sur le nitro- β -dibromostyrène, $NO_2C_6H_4CH = CBr_2$. Il recristallise dans la ligroïne en beaux cristaux transparents, fondant à 87°.

Dosage du brome.

Substance : 0,1511 gr AgBr : 0,2436 gr

Trouvé	Calculé pour $C_8H_5O_2NBr_4$
Br 68,61 %	68,52 %

m-Nitro-tribromostyrène

L'un et l'autre des deux nitrophényltétrabromoéthanes décrits plus haut, traités en solution alcoolique par la quantité théorique (1 molécule) de potasse, perdent une molécule d'acide bromhydrique pour donner le même composé tribromé. La réaction terminée, on distille l'alcool et on purifie le résidu par cristallisation dans un mélange d'alcool et d'eau. Aiguilles incolores, fusibles à 90°. Ce corps ne fixe pas le brome.

Dosage du brome.

Substance : 0,1422 gr AgBr : 0,2110 gr

Trouvé	Calculé pour $C_8H_4O_2NBr_3$
Br 62,85 %	62,15 %
