

Comptes rendus  
hebdomadaires des  
séances de l'Académie  
des sciences / publiés...  
par MM. les secrétaires  
perpétuels

Académie des sciences (France). Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences / publiés... par MM. les secrétaires perpétuels. 1835-1965.

1/ Les contenus accessibles sur le site Gallica sont pour la plupart des reproductions numériques d'oeuvres tombées dans le domaine public provenant des collections de la BnF. Leur réutilisation s'inscrit dans le cadre de la loi n°78-753 du 17 juillet 1978 :

\*La réutilisation non commerciale de ces contenus est libre et gratuite dans le respect de la législation en vigueur et notamment du maintien de la mention de source.

\*La réutilisation commerciale de ces contenus est payante et fait l'objet d'une licence. Est entendue par réutilisation commerciale la revente de contenus sous forme de produits élaborés ou de fourniture de service.

Cliquer [ici](#) pour accéder aux tarifs et à la licence

2/ Les contenus de Gallica sont la propriété de la BnF au sens de l'article L.2112-1 du code général de la propriété des personnes publiques.

3/ Quelques contenus sont soumis à un régime de réutilisation particulier. Il s'agit :

\*des reproductions de documents protégés par un droit d'auteur appartenant à un tiers. Ces documents ne peuvent être réutilisés, sauf dans le cadre de la copie privée, sans l'autorisation préalable du titulaire des droits.

\*des reproductions de documents conservés dans les bibliothèques ou autres institutions partenaires. Ceux-ci sont signalés par la mention Source gallica.BnF.fr / Bibliothèque municipale de ... (ou autre partenaire). L'utilisateur est invité à s'informer auprès de ces bibliothèques de leurs conditions de réutilisation.

4/ Gallica constitue une base de données, dont la BnF est le producteur, protégée au sens des articles L341-1 et suivants du code de la propriété intellectuelle.

5/ Les présentes conditions d'utilisation des contenus de Gallica sont régies par la loi française. En cas de réutilisation prévue dans un autre pays, il appartient à chaque utilisateur de vérifier la conformité de son projet avec le droit de ce pays.

6/ L'utilisateur s'engage à respecter les présentes conditions d'utilisation ainsi que la législation en vigueur, notamment en matière de propriété intellectuelle. En cas de non respect de ces dispositions, il est notamment passible d'une amende prévue par la loi du 17 juillet 1978.

7/ Pour obtenir un document de Gallica en haute définition, contacter [reutilisation@bnf.fr](mailto:reutilisation@bnf.fr).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Transformation de l'alcool cinnamique en phénylpropylène et alcool phénylpropylique par les métaux-ammoniums.* Note de M. E. CHABLAY, présentée par M. A. Haller.

En soumettant l'alcool cinnamique à l'action de l'hydrogène naissant, Fittig <sup>(1)</sup> et Rügheimer <sup>(2)</sup> ont transformé cet alcool en phénylpropylène et en alcool phénylpropylique. Pour faire cette opération ils chauffaient pendant plusieurs jours, au bain-marie, une solution aqueuse d'alcool cinnamique avec de l'amalgame de sodium; ils obtinrent ainsi très peu de phénylpropylène et beaucoup d'alcool phénylpropylique.

Nous avons réalisé la même transformation à  $-80^{\circ}$ , en faisant réagir le sodammonium sur l'alcool cinnamique.

*Mode opératoire.* — Dans un tube de verre épais, horizontal, d'une longueur de 20<sup>cm</sup> environ et d'un diamètre de 25<sup>mm</sup> à 30<sup>mm</sup>, on introduit de l'alcool cinnamique dans la proportion de 1<sup>mol</sup> pour 1<sup>at</sup> de sodium. A chaque extrémité du tube se trouvent soudés deux autres tubes verticaux de petit diamètre qui sont destinés à l'arrivée et à l'échappement du gaz ammoniac. L'un de ces tubes porte un renflement allongé et épais où l'on introduit le métal alcalin comme nous l'avons déjà indiqué. On liquéfie du gaz ammoniac dans le gros tube de façon à dissoudre l'alcool cinnamique, puis on entoure l'ampoule contenant le sodium de CO<sup>2</sup> solide imbibé d'acétone; le sodammonium se forme et sa solution coule lentement dans l'alcool cinnamique. La réaction est d'une énergie remarquable, le sodammonium se décolore immédiatement en produisant un sifflement et le manomètre fixé à l'appareil indique des augmentations de pression considérables, bien que la chambre à réaction soit maintenue à  $-80^{\circ}$  et qu'il ne se dégage aucun gaz; c'est la chaleur dégagée qui, volatilissant de l'ammoniac, produit cet accroissement de pression.

L'opération terminée, il reste dans le tube une matière solide, jaune clair, qui est un mélange d'alcools cinnamique et phénylpropylique sodés et d'un peu de phénylpropylène.

Le produit solide décomposé par l'eau est épuisé par l'éther séché sur SO<sup>4</sup> Na<sup>2</sup> anhydre et, après l'évaporation du dissolvant, soumis à la distillation fractionnée.

*Phénylpropylène.* — Après plusieurs fractionnements nous avons isolé un produit bouillant de 165° à 170°. 300<sup>g</sup> d'alcool cinnamique ne nous ont fourni que quelques centimètres cubes de ce carbure; aussi avons-nous dû avoir recours, pour son identification, à la préparation de son bromure. Fittig a décrit ce dernier comme un produit cristallisant en feuilles fusibles à 66°,5 répondant à la formule C<sup>9</sup>H<sup>10</sup>Br<sup>2</sup>; nous avons,

---

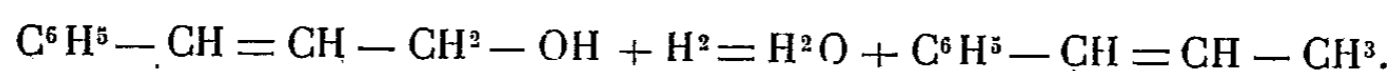
(<sup>1</sup>) FITTIG, *Berichte der deutsch. chem. Ges.*, t. VI, p. 214.

(<sup>2</sup>) RÜGHEIMER, *Liebig's Annalen*, t. CLXXII, p. 122.

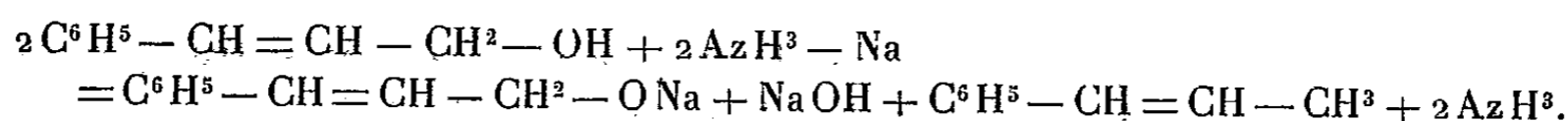
en effet, obtenu un bromure cristallisé fusible à 67° et possédant la formule  $C^9H^{10}Br^2$ .

La formation du phénylpropylène dans cette réaction n'a rien d'étonnant, si l'on se rappelle la réaction générale des métaux-ammoniums sur les alcools non saturés (1). Aussi était-ce dans le but d'obtenir cet hydrocarbure que nous faisons réagir le sodammonium sur l'alcool cinnamique.

Fittig explique sa réaction par l'équation suivante :



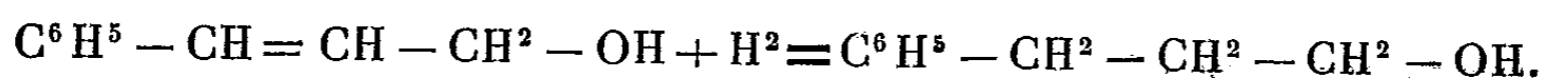
Il est plus que probable que la réaction qui nous donne du phénylpropylène se fait d'après le même mécanisme que celle qui donne du propylène (alcool allylique et sodammonium), et nous admettons la formule suivante :



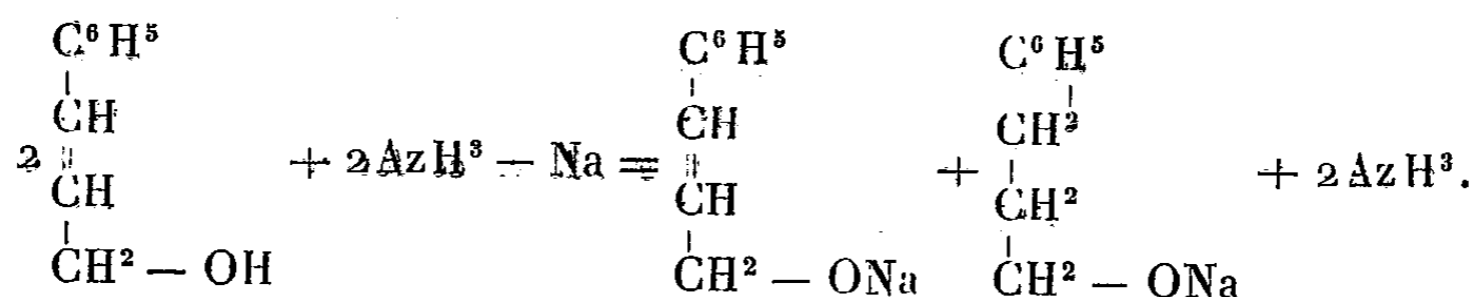
*Alcool phénylpropylique.* — Après plusieurs rectifications du produit bouillant de 235° à 250°, nous avons obtenu un liquide passant à la température constante de 236°-237°. Son analyse organique lui assigne la formule  $C^9H^{12}O$ ; oxydé par l'acide chromique en solution acétique, il se transforme en acide phénylpropionique  $C^6H^5-CH^2-CH^2-COOH$  fusible à 47°, 5. L'obtention de ce dernier corps ne laisse donc subsister aucun doute sur la nature de l'alcool qui lui a donné naissance.

L'alcool phénylpropylique obtenu par cette méthode forme un liquide épais, incolore, d'une odeur agréable de fleur assez difficile à préciser. Il bout à 236°-237° sous 750<sup>mm</sup>,  $D_{18} = 1,007$ ,  $D_{15} = 1,008$  (Rügheimer); dans  $CO_2$  solide il ne se solidifie pas mais il devient excessivement visqueux. Nous étions partis d'un alcool cinnamique bien pur et cristallisé, dont nous avons vérifié préalablement le point de fusion et le point d'ébullition.

Notre réaction diffère essentiellement de celle de Rügheimer; l'auteur allemand obtient de l'alcool phénylpropylique d'après l'équation suivante :

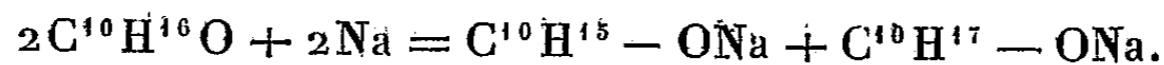


Dans l'action du sodammonium sur l'alcool cinnamique, il se forme d'abord le dérivé sodé de cet alcool, et il ne se dégage pas d'hydrogène; de plus, pour 1 molécule d'alcool, 1 atome de sodium entre en jeu. La réaction ne peut donc s'expliquer que d'après l'équation suivante :



(1) E. CHABLAY, *Comptes rendus*, t. CXLIII, p. 123.

Cette réaction est tout à fait analogue à celle du sodium sur le camphre (Baubigny) :



Les métaux-ammoniums réduisent donc l'alcool cinnamique comme ils réduisent les alcools non saturés de la série grasse, pour donner le carbure correspondant, et d'après le même mécanisme. Mais cette réduction se fait dans de très faibles proportions et la réaction principale est celle qui donne de l'alcool phénylpropylique.

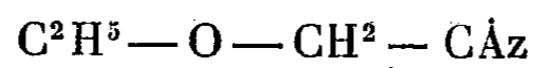
CHIMIE ORGANIQUE. — *Méthode de préparation des oxynitriles* ROCH<sup>2</sup>CAz.

Note de M. D. GAUTHIER, présentée par M. A. Haller.

Les éthers oxydés monochlorés R — O — CH<sup>2</sup>Cl peuvent s'obtenir aisément par la méthode de M. L. Henry, qui consiste à faire réagir l'acide chlorhydrique gazeux sur un mélange d'alcool ROH et de formaldéhyde en solution aqueuse.

Nous avons reconnu qu'en traitant ces composés par du cyanure mercurique, ou de préférence par du cyanure cuivreux, le groupement — CAz remplaçait facilement Cl en fournissant ainsi la nouvelle série de composés R — O — CH<sup>2</sup> — CAz.

De celle-ci un seul terme était connu, savoir l'oxynitrile



préparé pour la première fois par M. L. Henry d'une façon toute différente consistant à déshydrater l'amide correspondante au moyen d'anhydride phosphorique.

Par le procédé que nous indiquons, nous avons pu obtenir comme produits nouveaux :

	Ébullition.
le nitrile méthylglycolique : CH <sup>3</sup> — O — CH <sup>2</sup> — CAz...	118°-119°
le nitrile propylglycolique : C <sup>3</sup> H <sup>7</sup> — O — CH <sup>2</sup> — CAz...	147°-148°
le nitrile isobutylglycolique : C <sup>4</sup> H <sup>9</sup> — O — CH <sup>2</sup> — CAz...	158°-160°
le nitrile amyglycolique : C <sup>5</sup> H <sup>11</sup> — O — CH <sup>2</sup> — CAz...	183°-184°

Le mode opératoire est le suivant : Dans un ballon auquel peut s'adapter un réfrigérant à reflux, nous plaçons une demi-molécule de cyanure cuivreux bien sec et nous y ajoutons une molécule d'éther oxydé monochloré. Une réaction très vive ne tarde