

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).

Ce précipité, très lourd, insoluble dans l'eau, se prête sans délai à la filtration et aux lavages répétés par décantation.

Recueilli sur filtres tarés, lavé à l'eau chaude, puis porté à l'étuve à 100° jusqu'à poids constant, il fournit un sel dont le poids, multiplié par 0,1944, donne celui de la chaux CaO, ou qui, multiplié par 0,1393, indique celui du calcium Ca contenu dans la prise d'essai.

Les chiffres obtenus par la calcination ménagée au rouge sombre du filtre, d'une part, et du précipité, d'autre part, sont toujours trop faibles.

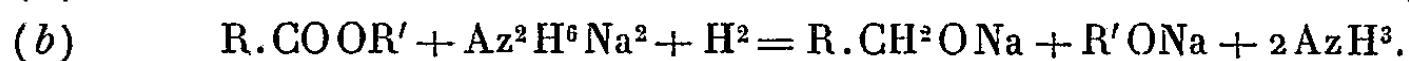
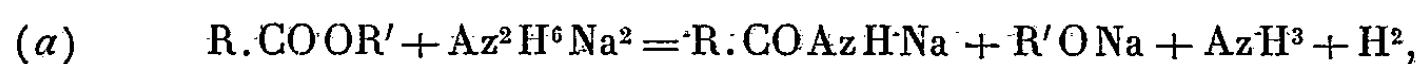
Les tungstates alcalins et de magnésium étant seuls solubles, lorsque, au cours d'une analyse systématique, on se sera débarrassé du fer et de l'alumine par l'ammoniaque, de la chaux par le tungstate de soude, le magnésium pourra être précipité dans les liquides filtrés et de lavage à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

Ce procédé simple, rapide et très précis, qui ne réclame pas de source calorifique puissante, applicable au dosage de faibles quantités, permettant en outre la séparation du magnésium d'avec le calcium, me paraît susceptible d'être adopté dans la majorité des cas.

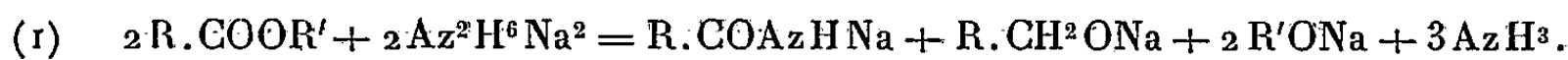
CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation des alcools primaires par réduction des éthers-sels au moyen de l'alcool absolu et du sodammonium.* Note de M. E. CHABLAY, présentée par M. A. Haller.

MM. Bouveault et Blanc <sup>(1)</sup> ont indiqué un excellent procédé de préparation des alcools primaires basé sur la réduction des éthers-sels au moyen de l'alcool absolu et du sodium.

J'ai montré récemment <sup>(2)</sup> que le sodammonium réagit sur les éthers-sels des acides monobasiques saturés de la série grasse conformément aux équations suivantes :



L'ensemble des réactions (a) et (b) donnant la réaction finale



Si l'amide ne se trouve pas à l'état de dérivé sodé, on a la réaction



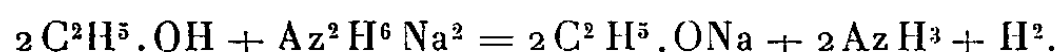
<sup>(1)</sup> BOUVEAULT et BLANC, *Bull. Soc. chim.*, 3<sup>e</sup> série, t. XXXI, p. 666.

<sup>(2)</sup> E. CHABLAY, *Comptes rendus*, t. 154, p. 364.

On voit d'après ces relations que le rendement en alcool  $R.CH^2.OH$  ne peut être que la moitié ou au plus le tiers de l'éther-sel employé. Si donc on se propose comme but la préparation des alcools primaires on devra chercher à en augmenter le rendement par l'emploi d'une réaction supplémentaire capable de fournir l'hydrogène naissant nécessaire à la réduction de l'amide à l'état d'alcool correspondant



La réaction de l'alcool et en particulier de l'alcool absolu sur le sodammonium répond parfaitement à cette nécessité



Dans ces conditions on évite presque complètement la formation d'amide et l'on obtient les alcools primaires correspondants avec de bons rendements.

*Mode opératoire.* — Dans un ballon de 1<sup>l</sup> environ on introduit du sodium en fils, sur lequel on verse de 200<sup>cm</sup> à 300<sup>cm</sup> d' $AzH^3$  liquide de façon à obtenir une solution bleue de sodammonium. Ce ballon étant refroidi vers  $-80^\circ$  on fait couler, au moyen d'un entonnoir à brome, l'éther-sel à réduire dissous dans l'alcool absolu et dans les proportions indiquées par la réaction



On obtient ainsi rapidement la décoloration de la solution bleue de sodammonium. Une fois  $AzH^3$  éliminé, il reste dans le ballon un mélange d'alcools sodés qu'on décompose par l'eau. On en retire ensuite l'alcool  $R.CH^2.OH$  par entraînement à la vapeur et distillation fractionnée comme il est dit dans le procédé Bouveault et Blanc.

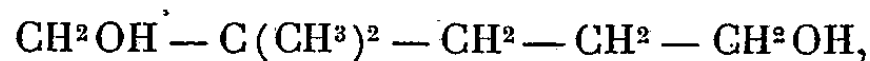
Les alcools suivants ont été préparés par le procédé que je viens d'indiquer :

Éthers-sels réduits.	Alcools obtenus.
Butyrate de méthyle normal.	Butanol normal $C^4H^{10}O$ .
Isovalérianate de méthyle.	Alcool isoamylique $C^5H^{12}O$ .
Caproate d'éthyle.	Hexanol $C^6H^{14}O$ .
Heptylate de méthyle.	Heptanol $C^7H^{16}O$ .
Caprylate »	Octanol $C^8H^{18}O$ .
Laurate »	Dodécanol $C^{12}H^{26}O$ .
Myristate »	Tétradécanol $C^{14}H^{30}O$ .
Palmitate »	Hexadécanol $C^{16}H^{34}O$ .

*Éthers-sels d'acides bibasiques.* — Les deux groupements ( $-COOR'$ ) sont réduits et l'on obtient des glycols biprimaires.

*Sébate de méthyle*  $COOCH^3 - (CH^2)^8 - COOCH^3$ . — Cet éther fournit le décanediol-1.10  $CH^2OH - (CH^2)^8 - CH^2.OH$ , se présentant en magnifiques cristaux fusibles à  $71^\circ, 5$ .

*α-α-Diméthylglutarate de méthyle*  $\text{COOCH}^3 - \text{C}(\text{CH}^3)^2 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{COOCH}^3$ .  
 — Cet éther m'a été fourni obligeamment par M. Blanc; il donne le glycol correspondant au 2.2-diméthylpentanediol-1.5



liquide incolore bouillant à 133° sous 15<sup>mm</sup>.

*Éthers-sels dont l'acide contient un radical aromatique :*

*Phénylacétate d'éthyle*  $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH}^2 - \text{COOC}^2\text{H}^5$ . — Se réduit normalement en fournissant l'alcool phényléthylique  $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 \cdot \text{OH}$ , dont l'odeur rappelle celle de l'eau de roses.

*Cinnamate de méthyle*  $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH} = \text{CH} - \text{COOCH}^3$ . — Cet éther fournit non pas l'alcool cinnamique, mais l'alcool phénylpropylique par suite de l'hydrogénation de la double liaison  $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2\text{OH}$ .

Ce fait a d'ailleurs été observé par MM. Bouveault et Blanc (1) lorsqu'ils ont appliqué leur méthode d'hydrogénation au cinnamate de méthyle; par Fittig (2) et Rügheimer (3) dans l'action de l'amalgame de sodium sur l'alcool cinnamique et par moi-même (4) dans l'action du sodammonium sur l'alcool cinnamique.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Sur une nouvelle forme du bichromate de potassium.*

Note de M. A. DUFFOUR, présentée par M. Wallerant.

Peu de substances ont été aussi souvent étudiées par les cristallographes que les bichromates alcalins anhydres. Il est cependant manifeste que de profondes lacunes subsistent encore dans notre connaissance de leurs relations morphologiques.

C'est ainsi que les cristaux tricliniques bien connus du bichromate dipotassique, se distinguent nettement des cristaux toujours monocliniques du sel ammoniacal. Le bichromate de rubidium donne, il est vrai, des cristaux tricliniques et monocliniques, mais si ces derniers diffèrent peu des cristaux du sel ammoniacal, les grandeurs paramétriques des premiers semblent incompatibles avec celles du sel potassique.

Sans doute, avec M. Wyrouboff (5), faut-il voir dans ces particularités

(1) BOUYEAULT et BLANC, *Bull. Soc. chim.*, t. XXXI, 1904, p. 1209.

(2) FITTIG, *Berichte der deutsch. chem. Gesell.*, t. VI, p. 214.

(3) RUGHEIMER, *Liebig's Annalen*, t. CLXXII, p. 122.

(4) E. CHABLAY, *Comptes rendus*, t. 143, 1906, p. 829.

(5) G. WYROUBOFF, *Bull. Soc. Min.*, t. XIII, 1890, p. 309.