

OXYDATION ÉLECTROCHIMIQUE

DES

MONONITROTOLUÈNES ISOMÈRES

THÈSE

PRÉSENTÉE A

LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL
POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

GÉRALD BONHÔTE

Chimiste diplômé



NEUCHÂTEL
IMPRIMERIE E. RICHÈME
1920

*La Faculté des sciences de l'Université de Neuchâtel,
sur le rapport de MM. les professeurs Berthoud et Rivier,
autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer
d'opinion sur les propositions qui y sont contenues.*

Neuchâtel, Juin 1920.

Le Doyen : ARGAND.

Ce travail a été exécuté de Janvier 1919 à Février 1920 au laboratoire de chimie inorganique de l'Institut de chimie de l'Université de Bâle, sous la direction de M. le professeur Dr F. Fichter. Je lui exprime ici toute ma reconnaissance pour les conseils et les encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer et pour son inlassable dévouement.

Je tiens à exprimer ici aussi à M. le professeur Dr O. Billeter toute ma gratitude pour la bienveillance qu'il m'a témoigné dans le cours de mes études.

Gérald BONHOTE.

Oxydations électrochimiques des Mononitrotoluènes isomères

HISTORIQUE

Dans son étude de l'oxydation électrochimique du p-nitrotoluène, *Elbs*¹⁾ obtient l'alcool paranitrobenzylique. *Pierron*²⁾ en opérant dans des conditions à peu près identiques obtient l'alcool orthonitrobenzylique en partant de l'orthonitrotoluène et l'aldéhyde métanitrobenzoïque à partir du métanitrotoluène.

Ces résultats sont inattendus parce qu'il paraissait certain que l'oxydation électrochimique du toluène ou d'autres homologues devait transformer les chaînes latérales en groupes carboxyliques, à l'instar de l'oxydation chimique proprement dites.

Elbs et *Pierron* n'ont pu constater la présence des acides correspondant aux nitrotoluènes étudiés.³⁾

*Elbs*⁴⁾ émet l'hypothèse que l'oxygène anodique serait trop faible pour oxyder l'alcool paranitrobenzylique. Cette hypothèse doit être erronée. *Fichter* a montré par de nombreux travaux avec ses collaborateurs que l'oxygène anodique doit être considéré comme l'oxydant le plus puissant qu'on puisse imaginer. (*Bull. Soc. vaudoise Sciences natur.*, 51, 513 (1917).

Fichter et *Stocker*,⁵⁾ *Fichter* et *Uhl*⁶⁾ ont élucidé le problème de l'oxydation électrochimique du toluène. Nous nous sommes proposé d'étudier l'oxydation électrochimique des ortho - méta - et para - nitrotoluènes.

¹⁾ ELBS, Z. El. ch. 3, 316 (1896).

²⁾ PIERRON, Bull. [3] XXV, 852 (1901).

³⁾ Loc. cit.

⁵⁾ FICHTER et STOCKER, B. 47, 2003 (1914).

⁴⁾ Loc. cit.

⁶⁾ FICHTER et UHL, Helv. 3, 22 (1910).

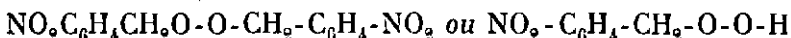
PROBLÈME

Pourquoi n'est-il pas possible d'obtenir les aldéhydes ou les acides correspondant aux trois nitrotoluènes? Comment expliquer le maintien des alcools orth- et para-nitrobenzylique et de l'aldéhyde métanitrobenzoïque, puisque l'on sait avec quelle facilité les groupes $-\text{CH}_2\text{OH}$ et $-\text{CHO}$ sont oxydables en groupe carboxylique? Explications éventuelles :

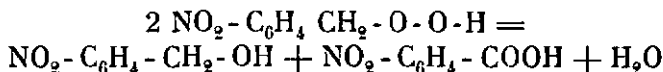
1. Par l'emploi d'une solution de nitrotoluène dans l'acide acétique glacial Elbs et Pierron travaillent avec une forte concentration des o-m- et p-nitrotoluènes, ce qui permet le maintien des premiers produits d'oxydation. Mais une oxydation prolongée, sous les mêmes conditions, doit provoquer la formation des aldéhydes et les acides correspondants.

2. Il se forme immédiatement, dans le cas des isomères o- et p- des dérivés acétylés des alcools correspondants. Basler¹⁾ constate la formation très facile de l'acétate de nitrobenzyle $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$. Ces esters sont stables vis-à-vis des oxydants, mais pourront régénérer les alcools par saponification.

3. La résistance inattendue des alcools o- et p-nitrobenzylique à l'oxygène anodique peut provenir de la formation à l'anode d'un peroxyde :



Ces peroxydes, qui seraient immédiatement détruits par la chaleur dégagée à l'anode ou par dégagement d'un atome d'oxygène, permettraient la régénération de l'alcool paranitrobenzylique. Dans le cas de la formation d'un hydroperoxyde de la forme $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2-\text{O}-\text{O}-\text{H}$, ce dernier pourrait être scindé selon l'équation :

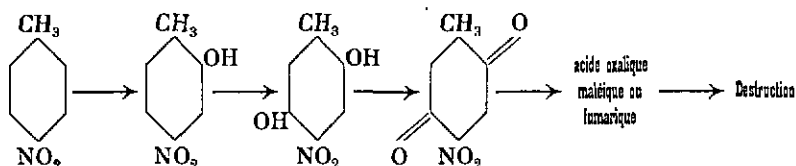


¹⁾ BASLER, B. 16, 2716 (1883).

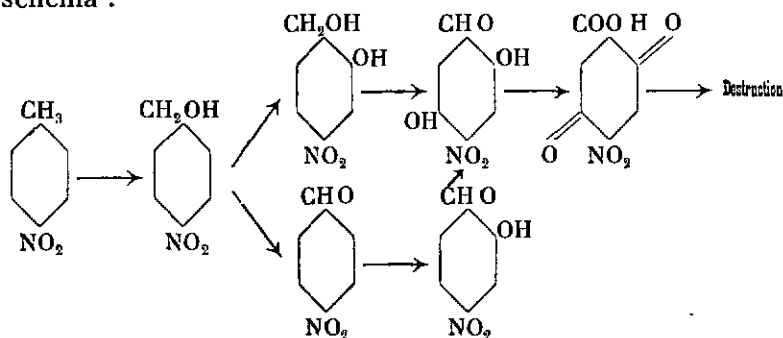
La moitié de l'alcool formé serait ainsi récupéré. *Baeyer*¹⁾ a constaté une réaction analogue avec l'hydroperoxyde d'éthyle, C_2H_5-O-OH . Enfin, les peroxydes, par leur très faible solubilité, formeraient sur l'anode de platine une pellicule qui faciliterait le dégagement de l'oxygène moléculaire et empêcherait la formation des produits d'oxydation ultérieure.

Ces trois premières hypothèses considèrent la formation de l'alcool et de ses dérivés immédiats comme seuls produits de l'oxydation électrochimique; mais il faut admettre la possibilité d'une oxydation simultanée dans le noyau.

4. L'oxydation se fait simultanément dans le noyau et dans la chaîne latérale. Les produits d'oxydation dans le noyau, plus facilement oxydables que les produits d'oxydation dans la chaîne latérale, pourront agir comme dépolarisants à l'anode en maintenant l'oxydation dans le chaînon au stade alcool, ce qui permettrait le maintien de ce dernier :



5. Après l'attaque du chaînon, l'oxydation se transporte dans le noyau et en provoque la destruction, suivant le schéma :



¹⁾ BAEYER et VILLIGER, *B.* 33, 3388 (1900); 34, 738 (1901).

Des hypothèses de ce genre expliqueraient l'absence de l'acide p - nitrobenzoïque. L'oxydation suivrait une voie inattendue et conduirait à des produits que les auteurs précédents ne soupçonnaient nullement.

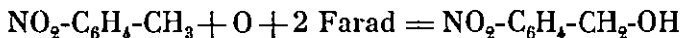
6. Il se forme des acides sulfoniques; leur solubilité dans l'eau et leur insolubilité dans l'éther les auraient soustraits à l'observation.

PARTIE PRINCIPALE

OXYDATION ÉLECTROCHIMIQUE DU p-NITROTOLUÈNE EN SOLUTION DANS L'ACIDE ACÉTIQUE (Elbs¹⁾)

Solution anodique : 15 gr. de p-nitrotoluène dissous dans un mélange de 80 gr. d'acide acétique glacial, de 15 gr. d'acide sulfurique conc. et de 7 gr. d'eau. Solution cathodique : Acide sulfurique 2n. (La concentration de la solution cathodique n'a pas d'influence sur les rendements en produits d'oxydation obtenus.)

Cathode = Plaque de plomb. Anode = Treillis de platine de 50 cm². Intensité = 0,5 ampère. Densité anodique = 0,01 amp. par cm². Diaphragme en porcelaine poreuse. Quantité d'électricité = 1057,5 amp. min., soit le triple de la quantité théorique nécessaire pour transformer le p-nitrotoluène en alcool p-nitrobenzylique.



L'électrolyse se fait à la température d'ébullition de l'eau. La solution anodique rouge-brun est distillée à la vapeur d'eau pour chasser l'acide acétique et le p-nitrotoluène non transformé (4,5 gr.). Le résidu de la distillation est filtré à chaud sur un double filtre, il reste des résines noires visqueuses qui se solidifient par refroidissement (1,5 gr.). Dans la solution refroidie l'alcool p-nitrobenzylique cristallise en aiguilles jaunes qui, après purification par cristallisation dans l'eau chaude, fondent à 92° (3 gr.). Les eaux mères de la première cristallisation sont extraites deux fois à l'éther ; l'éther est chassé au bain-marie. Il cristallise par refroidissement des petites aiguilles jaune-rouge.

¹⁾ Loc. cit. Le p-nitrotoluène employé est le produit de la Maison : Ci-devant Saudoz, à Bâle. Nous lui en exprimons tous nos remerciements.

Ces cristaux se dissolvent partiellement dans l'alcool à chaud; par refroidissement, les produits solubles dans l'alcool cristallisent en aiguilles jaunes fondant à 78°; c'est l'acétate de paranitrobenzyle (0,7 gr.). La partie insoluble dans l'alcool cristallise dans l'acide acétique glacial en aiguilles jaune-pâle, qui fondent à 170° (0,18 gr.). *Elbs*¹⁾ suppose que c'est l'ester de l'alcool p-nitrobenzylique ($\text{NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{)}_2\text{O}$.

Dans un second essai auquel il fut procédé dans des conditions identiques, nous avons pu constater la formation de la paranitrobenzaldéhyde. La distillation à la vapeur d'eau fut poussée beaucoup plus loin afin de chasser tout l'acide acétique et de favoriser la distillation complète de la p-nitrobenzaldéhyde qui n'est pas très facilement volatile avec les vapeurs d'eau. Le distillat est évaporé à un petit volume au bain-marie. Par refroidissement il cristallise de fines aiguilles vert-pâle fondant 105° et dont la combinaison avec la phénylhydrazine en solution alcoolique donne la p-nitrobenzylidène-phénylhydrazone, cristaux rouge-carmin fondant à 155°. C'est donc l'aldéhyde; nous en avons obtenu 0,5 gr.²⁾

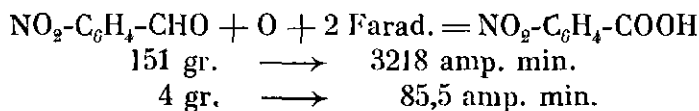
Ces premiers essais, répétitions des expériences de *Elbs*, nous montrent que le rendement en alcool est si faible (58,5 % pour *Elbs* et 30 % environ dans nos essais) que toutes les hypothèses qui prévoient la formation des produits d'oxydation secondaires hors la voie normale, sont admissibles. Nous avons voulu nous rendre compte de la marche de l'oxydation ultérieure de l'alcool, de l'aldéhyde et de l'acide p-nitrobenzoïque, afin de pouvoir circonscrire nos recherches au stade d'oxydation où se produit le phénomène qui nous intéresse. C'est à quoi tendent les essais suivants.

¹⁾ *Loc. cit.*

²⁾ R. LEPETIT, *B.* 20, 1343 (1887).

OXYDATION DE L'ALDÉHYDE p-NITROBENZOÏQUE EN SOLUTION
DANS L'ACIDE ACÉTIQUE

4 grammes de p-nitrobenzaldéhyde ¹⁾ sont dissous dans un mélange de 50 gr. d'acide acétique glacial, de 15 gr. d'acide sulfurique conc. et de 7 gr. d'eau. Solution cathodique : Acide sulfurique 2n. Cathode = Plaque de plomb. Anode = Treillis de platine. Intensité = 0,5 amp. Densité anodique = 0,01 amp. par cm². Quantité d'électricité = 514 amp. min., soit le sextuple de la quantité théorique nécessaire pour la transformation en acide p-nitrobenzoïque.



La solution orange est distillée à la vapeur d'eau pour chasser l'aldéhyde p-nitrobenzoïque non transformée et l'acide acétique. L'acide p-nitrobenzoïque (4 gr.) cristallise en petites aiguilles jaune-pâle fondant à 237°. Cette substance mélangée avec de l'acide p-nitrobenzoïque pur présente le même point de fusion.

Nous obtenons donc un bon rendement en acide p-nitrobenzoïque. Si l'alcool p-nitrobenzylique était oxydé normalement à l'anode jusqu'à l'aldéhyde correspondante, cette dernière aurait dû donner l'acide d'une manière aussi régulière qu'avec les oxydants chimiques.

OXYDATION DE L'ACIDE p-NITROBENZOÏQUE EN SOLUTION
DANS L'ACIDE ACÉTIQUE

Solution anodique : 3 gr. d'acide p-nitrobenzoïque ²⁾ sont dissous dans un mélange de 40 gr. d'acide acétique glacial, 40 gr. d'eau et 5 cm³ d'acide sulfurique conc. Solu-

¹⁾ Préparé par l'action du chlorure de chromyle (GMELIN et KRAUT, III, 1, p. 141) sur le p-nitrotoluène (v. RICHTER, B. 19, 1061, 1886).

²⁾ BEILSTEIN et GEITNER, A. 139, 335 (1867).

tion cathodique : Acide sulfurique 2n. Intensité = 5 amp. Densité anodique = 0,6 amp. par cm^2 . Quantité d'électricité = 864 amp. min. L'électrolyse se fait à la température d'ébullition de l'eau avec agitation. Anode = Treillis de platine. Cathode = Plaque de plomb. L'acide acétique est chassé à la vapeur d'eau. Le résidu de la distillation est concentré à un petit volume, refroidi, et l'acide p-nitrobenzoïque est filtré. La solution est épuisée à l'éther qui est chassé ensuite au bain-marie. Il cristallise de petites aiguilles jaunes fondant entre 83° et 90° , cristaux à forte réaction acide, décolorant une solution de permanganate de potassium. Nous avons pensé qu'il s'était formé de l'acide oxalique. Par cristallisation fractionnée l'acide p-nitrobenzoïque restant fut éliminé, et l'acide oxalique transformé en son sel de calcium insoluble qui fut titré au permanganate de potassium.

La faible solubilité de l'acide oxalique dans l'éther et la facilité avec laquelle il est oxydé nous a obligé de procéder à 20 électrolyses pour obtenir une quantité suffisante d'acide oxalique.

La présence de l'acide azotique fut constatée très nettement dans les produits d'extraction à l'éther.

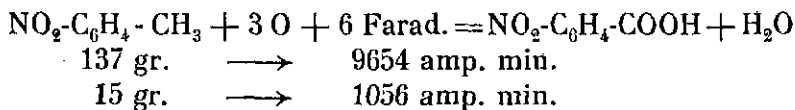
Ces essais montrent que l'acide p-nitrobenzoïque ne résiste pas à l'oxydation anodique; ce fait ne nous étonne pas, étant donné la puissance extraordinaire de l'oxygène anodique, qui détruit aussi complètement l'acide benzoïque (Uhl¹⁾). Il faut convenir que nous avons employé une densité de courant 60 fois plus forte que dans les essais précédents; si l'acide se forme avec une densité anodique de 0,01 amp. par cm^2 à partir de l'alcool p-nitrobenzyl-ique, il restera inaltéré.

Nous avons donc répété nos expériences avec le paranitrotoluène en solution acétique en employant une quantité beaucoup plus forte d'électricité, pour pousser l'oxydation jusqu'au bout.

¹⁾ Loc. cit.

OXYDATION DU p-NITROTOLUÈNE EN SOLUTION DANS L'ACIDE ACÉTIQUE EN VUE D'OBTENIR L'ACIDE p-NITROBENZOÏQUE

15 grammes de p-nitrotoluène sont dissous dans un mélange de 80 gr. d'acide acétique glacial, 15 gr. d'acide sulfurique concentré et 7 gr. d'eau. Solution cathodique : Acide sulfurique 2 n. Intensité = 1 amp. Densité anodique = 0,02 amp. par cm². Quantité d'électricité = 2112 amp. min., soit le double de la quantité théorique nécessaire pour la transformation en acide p-nitrobenzoïque.



L'acide acétique et le paranitrotoluène non transformé (0,6 gr.) sont chassés à la vapeur d'eau. Il ne fut pas trouvé de p-nitrobenzaldéhyde dans le distillat. Le résidu de la distillation est séparé par filtration des résines formées (2,7 gr.) et épuisé à l'éther. Il cristallise une masse jaune-orange qui fut traitée à froid par une solution de carbonate de sodium 2n. L'alcool p-nitrobenzylique, l'acétate de p-nitrobenzyle et l'éther de l'alcool p-nitrobenzylique sont séparés par filtration. La solution filtrée est acidifiée par l'acide chlorhydrique 2n. L'acide p-nitrobenzoïque (0,2 gr.) se précipile et, après recristallisation dans l'eau, fond à 237°. Le point de fusion n'est pas abaissé en mélangeant cet acide avec de l'acide p-nitrobenzoïque pur.

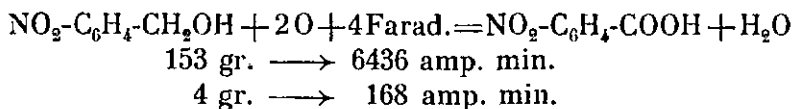
Il est donc possible d'obtenir l'aldéhyde et l'acide p-nitrobenzoïque par l'oxydation électrochimique du p-nitrotoluène en solution acétique, mais avec de mauvais rendements, surtout en acide.

Nous avons recherché si l'alcool déjà formé se prête mieux à une oxydation régulière que le p-nitrotoluène.

OXYDATION DE L'ALCOOL p-NITROBENZYLIQUE EN SOLUTION
DANS L'ACIDE ACÉTIQUE

L'alcool p-nitrobenzylique fut préparé à partir de l'acétate de benzyle.¹⁾ L'acétate de benzyle est nitré de la façon suivante : Dans 12 gr. d'acide azotique de poids spécifique 1,48 à 1,5 refroidis par un mélange réfrigérant, on verse goutte à goutte l'acétate de benzyle jusqu'à ce qu'il ne forme plus de coloration brune à l'endroit où la goutte est tombée. La solution est versée dans de l'eau glacée. L'acétate de p-nitrobenzyle se prend peu à peu. Après cristallisation dans l'alcool, il fond à 78°. La saponification de l'ester obtenu se fait suivant les indications de *Basler*.²⁾

Quatre grammes d'alcool p-nitrobenzylique sont dissous dans un mélange de 50 gr. d'acide acétique glacial, 10 gr. d'acide sulfurique conc. et 7 gr. d'eau. Solution cathodique : Acide sulfurique 2n. Intensité = 1 amp. Densité anodique = 0,02 amp. par cm². Quantité d'électricité = 504 amp. min., soit le triple de la quantité nécessaire pour obtenir l'acide p-nitrobenzoïque :



L'électrolyse se fait à la température d'ébullition de l'eau. L'acide acétique est chassé à la vapeur d'eau. Le résidu de la distillation est concentré, refroidi ; l'acide p-nitrobenzoïque cristallise et fond à 237°. Nous avons obtenu 2 gr. d'acide p-nitrobenzoïque.

Les rendements en acide p-nitrobenzoïque augmentent régulièrement pour devenir assez bons, si l'on part d'un produit d'oxydation supérieur, soit l'alcool soit l'aldéhyde.

Dans toutes les électrolyses en solution acétique nous avons recherché la présence de corps phénoliques. Dans

¹⁾ SEELIG, J, pr. ch. [23] 39, 157 (1889).

²⁾ BASLER. B. 16, 2715 (1883).

les seules électrolyses du p-nitrotoluène, au cours desquelles se forment des résines noires, solubles dans les alcalis, donnant une coloration brun foncé très nette avec le chlorure ferrique, il fut décelé des corps à caractères phénoliques. Nous les étudierons plus tard.

Si la cause du maintien de l'alcool p-nitrobenzylique réside dans le rôle protecteur de l'acide acétique, il doit être possible d'obtenir en meilleur rendement l'acide p-nitrobenzoïque en électrolysant le p-nitrotoluène en suspension aqueuse. Nous avons procédé à toute une série d'essais avec une anode de platine et une anode de peroxyde de plomb.

OXYDATION ÉLECTROCHIMIQUE DU p-NITROTOLUÈNE EN SUSPENSION AQUEUSE

Dans un premier essai nous avons cherché à isoler l'alcool p-nitrobenzylique sans nous occuper des autres produits d'oxydation mis en suspension.

15 grammes de p-nitrotoluène sont dissous dans 140 cm³ d'acide sulfurique 2n. Solution cathodique : Acide sulfurique 2n. Intensité = 0,5 amp. Densité anodique = 0,01 amp. par cm². Quantité d'électricité = 538 amp. min., soit une fois et demie la quantité théorique nécessaire pour obtenir l'alcool p-nitrobenzylique. Anode = Treillis de platine. Cathode = Plaque de plomb. L'opération se fait à la température d'ébullition de l'eau, avec agitation énergique. La solution anodique est refroidie à 50° pour permettre la cristallisation du p-nitrotoluène non transformé (5 gr.). A cette température l'alcool p-nitrobenzylique reste en solution. Par refroidissement de la solution il cristallise de petites aiguilles jaunes fondant à 237°; c'est l'acide p-nitrobenzoïque. La solution est épuisée à l'éther, l'éther est chassé au bain-marie; il cristallise une masse orange fondant peu nettement vers 70°. Les cristaux sont dissous dans l'eau chaude, la solution est neutralisée par le carbonate de sodium, extraite à l'éther; il cristallise des

petites aiguilles jaunes (0,04 gr.) fondant à 92°. L'alcool p-nitrobenzylique obtenu, mélangé avec de l'alcool p-nitrobenzylique pur, présente le même point de fusion.

La quantité de l'alcool obtenue est donc très faible, ce qui est normal si l'on songe à la faible concentration de p-nitrotoluène à l'anode.

OXYDATION DU p-NITROTOLUÈNE EN SUSPENSION AQUEUSE POUR OBTENIR L'ACIDE p-NITROBENZOÏQUE

5 grammes de p-nitrotoluène sont mis en suspension dans 150 cm³ d'acide sulfurique 2n. Intensité = 1 amp. Densité anodique = 0,02 amp. par cm². Quantité d'électricité = 540 amp. min., soit une fois et demie environ la quantité théorique nécessaire pour obtenir l'acide p-nitrobenzoïque. L'électrolyse se fait dans les mêmes conditions que la précédente. La solution anodique est refroidie à 50°, le p-nitrotoluène non transformé (1 gr.) est filtré et par refroidissement de la solution l'acide p-nitrobenzoïque cristallise en petites aiguilles jaunâtres fondant à 237°. La solution épuisée à l'éther livre encore un peu d'acide p-nitrobenzoïque, dont nous avons obtenu 0,13 gr. Le rendement ne dépasse donc pas le 2 %.

OXYDATION DE L'ALCOOL p-NITROBENZYLIQUE EN SUSPENSION AQUEUSE POUR OBTENIR L'ALDÉHYDE p-NITROBENZOÏQUE

2 grammes d'alcool p-nitrobenzylique sont dissous dans 140 cm³ d'acide sulfurique 2n. Solution cathodique = Acide sulfurique 2 n. Intensité = 1 amp. Densité anodique = 0,02 amp. par cm². Quantité d'électricité = 42 amp. min., soit la quantité nécessaire pour obtenir l'aldéhyde p-nitrobenzoïque. Les conditions de l'électrolyse sont les mêmes. La solution anodique est distillée à la vapeur d'eau. Par refroidissement du distillat, l'aldéhyde p-nitrobenzoïque cristallise en aiguilles blanches fondant à 106°. Son hydrazone fond à 155°. Nous avons obtenu 0,01 gr. d'aldéhyde p-nitrobenzoïque.

La quantité d'alcool p-nitrobenzylique récupérée par extraction à l'éther du résidu de distillation et séparé de l'acide p-nitrobenzoïque (0,03 gr.) fut de 0,4 gr. Le rendement en p-nitrobenzaldéhyde est donc extrêmement faible.

OXYDATION DE L'ALCOOL p-NITROBENZYLIQUE EN SUSPENSION
AQUEUSE POUR OBTENIR L'ACIDE p-NITROBENZOÏQUE

2 grammes d'alcool p-nitrobenzylique sont dissous dans 130 cm³ d'acide sulfurique 2n. Intensité = 1 amp. Densité anodique = 0,02 amp. par cm². Quantité d'électricité = 84 amp. min., soit la quantité théorique nécessaire pour obtenir l'acide p-nitrobenzoïque. Les conditions de l'électrolyse sont les mêmes. La solution anodique est refroidie. L'acide p-nitrobenzoïque (0,8 gr.) cristallise en petites aiguilles qui, après recristallisation dans l'eau, fondent à 237°. Il fut récupéré 0,4 gr. d'alcool paranitrobenzylique.

OXYDATION DE L'ALDÉHYDE p-NITROBENZOÏQUE EN SUSPENSION
AQUEUSE POUR OBTENIR L'ACIDE p-NITROBENZOÏQUE

Deux grammes de p-nitrobenzaldéhyde sont mis en suspension dans 130 cm³ d'acide sulfurique 2n. Solution cathodique : Acide sulfurique 2n. Intensité = 0,5 amp. Densité anodique = 0,01 amp. par cm². Quantité d'électricité = 84 amp. min., soit le double de la quantité théorique nécessaire pour obtenir l'acide p-nitrobenzoïque. Les conditions de l'électrolyse sont les mêmes. La solution anodique est distillée à la vapeur d'eau. Par refroidissement du distillat la p-nitrobenzaldéhyde non transformée (0,5 gr.) cristallise. Par refroidissement du résidu de la distillation l'acide p-nitrobenzoïque (1,4 gr.) cristallise et fond à 237°.

Le rendement en acide p-nitrobenzoïque augmente et devient satisfaisant si l'on part d'un des produits d'oxydation supérieure, l'alcool ou l'aldéhyde, ce que prouvent les précédents essais.

Mais que devient la matière organique? L'acide est-il détruit lui-même?

Nous avons recherché quels étaient les produits de destruction de l'acide p-nitrobenzoïque en suspension. Après plusieurs essais, dans lesquels nous avons fait varier toutes les conditions de l'électrolyse, nous avons pu constater la transformation complète de l'acide p-nitrobenzoïque en gaz carbonique, eau et acide azotique. Nous n'avons pu constater la présence ni d'acides sulfoniques, ni d'acide oxalique, ni de corps à caractères phénoliques.

Pour confirmer les essais de *Coehn*,¹⁾ nous avons procédé à trois électrolyses en suspension avec une anode en peroxyde de plomb, dans l'espoir d'obtenir de meilleurs rendements, la formation éventuelle des peroxydes n'étant guère probable avec une anode de peroxyde de plomb, qui par suite de sa composition constante et de l'impossibilité de former un oxyde plus riche en oxygène, présente un potentiel anodique constant. Si ce potentiel suffit pour la formation de l'acide et non point pour sa destruction, l'acide doit être obtenu en bon rendement.

Dans un essai d'oxydation du p-nitrotoluène, avec une anode de peroxyde de plomb, pour obtenir l'acide p-nitrobenzoïque, que nous avons fait dans des conditions identiques à celles prévues par l'oxydation avec une anode de platine, le rendement en acide p-nitrobenzoïque fut extrêmement mauvais (0,03). La variation des différentes conditions de l'électrolyse n'a pas amélioré le rendement. Il en fut de même dans les deux essais d'oxydation de l'alcool p-nitrobenzylique pour obtenir l'aldéhyde et l'acide correspondant. La formation de gaz carbonique est extrêmement forte ainsi que le prouvent des essais ultérieurs.

Il faut penser que les résultats de *Coehn* n'ont pas été meilleurs que les nôtres et que le remplacement de l'anode en platine par un anode en peroxyde de plomb ne joue pas un rôle très important dans le mécanisme de l'oxyda-

¹⁾ COEHN, *Ztschr. f. elek. chem.* 9, 643 (1903).

tion électrochimique. Les indications contraires de la bibliographie sont erronées. La cause du maintien du stade alcool et de la difficulté de la formation de l'aldéhyde et de l'acide correspondant ne doit pas être recherchée dans les conditions de l'électrolyse, mais dans la nature même des corps à oxyder.

Les mauvais rendements obtenus dans les électrolyses en suspension sont-ils dûs à une destruction partielle, soit de la chaîne latérale soit du noyau, destruction facilitée par les densités anodiques plus fortes dans une suspension aqueuse d'acide sulfurique que dans une solution acétique ?

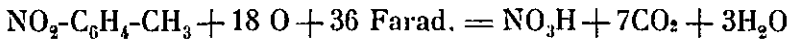
Afin d'éclaircir cette question, nous avons procédé à une série d'essais avec le para-nitrotoluène et ses produits d'oxydation ultérieurs pour constater la quantité de dioxyde de carbone formée.

Aucun des auteurs précédents ne semble avoir pensé à la possibilité de la formation du gaz carbonique ; il s'agit d'un fait nouveau qu'il faut prendre en considération si nous voulons expliquer la marche de l'oxydation électrochimique des nitrotoluènes.

Dans un verre à précipiter est placé un diaphragme en terre poreuse entouré d'une cathode en plomb. Le diaphragme est fermé hermétiquement par un bouchon en caoutchouc percé de quatre trous pour l'agitateur à cloche, un tube de verre dans lequel est soudée l'anode de platine, un tube de dégagement du gaz carbonique et un tube permettant de chasser dans l'appareil de Liebig le gaz carbonique contenu dans le cylindre en pierre poreuse avant de procéder aux pesées. Les parois internes de l'appareil à cloche sont préalablement recouvertes d'amalgame de sodium afin que le mercure adhère intimement aux parois. Le tube abducteur du gaz carbonique est relié à un premier tube de chlorure de calcium relié lui-même à l'appa-

reil d'absorption du gaz carbonique. A l'appareil de Liebig est fixé un deuxième tube rempli à moitié de chlorure de calcium et de potasse caustique solide. Ce dernier appareil est protégé contre l'humidité de l'air par un dernier tube à chlorure de calcium. L'agitateur est actionné par une turbine à eau. L'opération se fait à la température d'ébullition de l'eau. Nous avons fait trois essais avec des densités différentes. Solution anodique : 5 gr. de p-nitrotoluène sont suspendus dans 70 cm³ d'acide sulfurique 2n. Solution cathodique : Acide sulfurique 2n. Quantité d'électricité = 6 amp. heures.

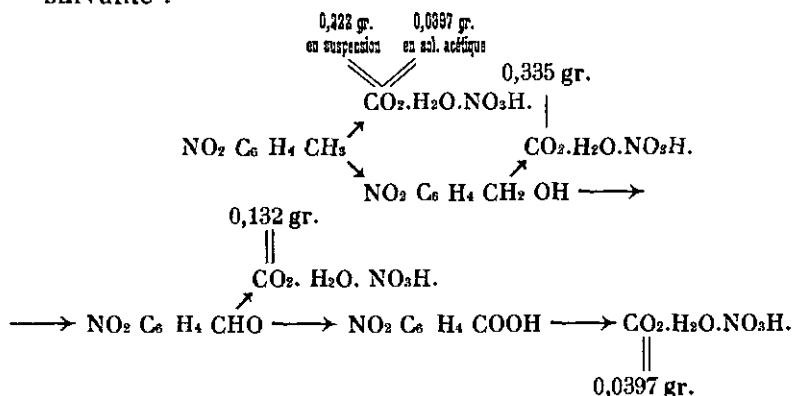
La quantité théorique de gaz carbonique produit fut calculée au coulomètre, qui indique la quantité d'électricité consommée, d'après l'équation suivante :



Intensité = 0,5 ampère Densité anodique = 0,04 amp. cm ²				Intensité = 1 ampère Densité anodique = 0,08 amp. cm ²				Intensité = 2 ampères Densité anodique = 0,16 amp. cm ²			
amp. min.	CO ₂ g.	CO ₂ g. par amp. min.	CO ₂ g. calculé	amp. min.	CO ₂ g.	CO ₂ g. par amp. min.	CO ₂ g. calculé	amp. min.	CO ₂ g.	CO ₂ g. par amp. min.	CO ₂ g. calculé
60	0,0104	0,0001	0,3188	66	0,0327	0,0004	0,3507	71,4	0,1088	0,0015	0,3813
124	0,0401	0,0003	0,6599	138	0,0755	0,0005	0,7333	125,4	0,2220	0,0017	0,6697
184,8	0,0529	0,0002	0,9192	218	0,1053	0,0004	1,1584	189,6	0,3771	0,0019	1,0126
246	0,0868	0,0003	1,3072	264	0,1581	0,0006	1,4027	247,8	0,5156	0,0023	1,3234
300	0,1142	0,0003	1,5642	318	0,1945	0,0006	1,6897	313,8	0,6589	0,0021	1,6760
360	0,1472	0,0004	1,9129	368	0,2287	0,0006	1,9552	375	0,8435	0,0022	2,0028
Essai identique avec l'alcool paranitrobenzylique d'après l'équation : $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH} + 170 + 34 \text{ Farad} = 7\text{CO}_2 + \text{NO}_3\text{H} + 3\text{H}_2\text{O}$											
Intensité = 0,5 ampère Densité anodique = 0,04 amp. cm ²				Intensité = 1 ampère Densité anodique = 0,16 amp. cm ²				Essai avec une anode de Pb O ₂ Intensité = 1 ampère Densité anodique = 0,08 amp. cm ²			
25	0,0258	0,0010	0,1400	30	0,0590	0,0017	0,1680	34	0,0855	0,0026	0,1904
52	0,0370	0,0007	0,2912	56	0,1165	0,0022	0,3116	52	0,1410	0,0027	0,2912
78	0,0415	0,0005	0,4368	88	0,2668	0,0030	0,4928	86	0,2655	0,0032	0,4816
106	0,0438	0,0004	0,5936	120	0,3354	0,0027	0,6720	102	0,3168	0,0031	0,5712

Essai identique avec l'aldéhyde paranitrobenzoïque d'après l'équation: $\text{NO}_2 \text{C}_6 \text{H}_4 \text{CHO} + 16 \text{O} + 32 \text{Farad} = 7 \text{CO}_2 + \text{NO}_3 \text{H} + 2 \text{H}_2 \text{O}$											
Intensité = 1 ampère Densité anodique = 0,08 amp. cm ²				Intensité = 2 ampères Densité anodique = 0,16 amp. cm ²							
26	0,0089	0,0003	0,1534	33	0,0245	0,0007	0,1947				
48	0,0121	0,0002	0,2832	67	0,0735	0,0014	0,3953				
80	0,0174	0,0002	0,4720	104	0,1060	0,0010	0,6136				
107	0,0236	0,0002	0,6313	134	0,1322	0,0009	0,7906				
Essai identique avec l'acide paranitrobenzoïque d'après l'équation: $\text{NO}_2 \text{C}_6 \text{H}_4 \text{COOH} + 150 + 30 \text{Farad} = \text{NO}_3 \text{H} + 7 \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2 \text{O}$								Essai avec le paranitrotoluène en solution acétique 2 g. de paranitrotoluène sont dissous dans 40 cm ³ d'acide acétique glacé, 5 cm ³ d'acide sulfurique conc. et 5 cm ³ d'eau.			
Intensité = 1 ampère Densité anodique = 0,08 amp. cm ²				Intensité = 2 ampères Densité anodique = 0,16 amp. cm ²				Intensité = 0,15 ampère Densité anodique = 0,05 amp. cm ²			
29	0,0091	0,0003	0,1827	31	0,0112	0,0003	0,1953	30	0,0062	0,0002	0,1590
60	0,0166	0,0002	0,3780	56	0,0247	0,0004	0,3528	60	0,0012	0,0002	0,3180
90	0,0291	0,0003	0,5670	89	0,0283	0,0003	0,5607	120	0,0039	0,0003	0,6360
120	0,0326	0,0002	0,7560	117	0,0379	0,0003	0,7371	180	0,0085	0,0005	1,2720
152	0,0414	0,0002	0,9576	147	0,0458	0,0003	0,9261				

Notre série d'oxydation doit être complétée de la façon suivante :



Les chiffres du rendement en CO₂ indiquent la quantité de gaz carbonique obtenue à 120 amp. min. avec une densité anodique de 0,16 amp. m².

Nous constatons que la quantité de gaz carbonique augmente rapidement avec la densité du courant, exception faite pour l'acide paranitrobenzoïque. Elle est relative-

ment forte pour le p-nitrotoluène si l'on songe à sa faible concentration à l'anode. Elle augmente pour l'alcool p-nitrobenzylique, diminue pour la p-nitrobenzaldéhyde et devient encore plus faible pour l'acide p-nitrobenzoïque. Ces faits corroborent les résultats obtenus dans les électrolyses en suspension dans lesquels les rendements en acide augmentent si l'on part d'un produit d'oxydation plus avancée.

Nous voyons aussi qu'il est impossible d'obtenir des quantités d'acide p-nitrobenzoïque plus considérables avec une anode de peroxyde de plomb qui favorise une transformation très forte en gaz carbonique et eau. La destruction du p-nitrotoluène en solution acétique est beaucoup plus faible qu'en suspension aqueuse, sans être négligeable puisque nous la voyons augmenter assez rapidement après 3 amp. heures; c'est pourquoi les rendements sont meilleurs en solution d'acide acétique.

L'explication doit en être recherchée, partiellement du moins, dans la solubilité du paranitrotoluène dans l'acide acétique glacial. La solution est oxydée sous des conditions à peu près normales, et la quantité d'électricité adaptée à la quantité de substance en solution. L'oxydation en suspension, par contre, se fait dans des conditions très défavorables, la quantité très faible de substance en solution étant traitée par un excès de courant, d'où destruction beaucoup plus forte.

Influence de l'acide azotique.

Dans toutes les électrolyses du p-nitrotoluène et de ses produits d'oxydation en suspension, nous avons constaté la présence d'acide azotique avec le sulfate ferreux. Ce fait, facile à comprendre, est également nouveau; ni Elbs, ni les auteurs suivants, ne mentionnent la présence de l'acide azotique dans les solutions oxydées. Il y a donc attaque du noyau au groupe NO_2 , phénomène qui favorise la destruction des corps à oxyder. Les acides azotique ou azoteux peuvent agir comme oxydants ou comme agents de nitration, ce qui favoriserait énergiquement la destruction des substances en question. Nous verrons plus loin le rôle important que joue l'acide azotique dans l'oxydation

électrochimique de l'ortho- et du méta-nitrotoluène. La stabilité relative des corps nitrés demande un potentiel élevé pour la première attaque, mais dès qu'elle est réalisée, les débris du corps primitif se trouvent en présence de l'acide azotique, qui lui-même provoque la destruction finale.

Nous avons procédé à des essais avec du phénol, dont l'oxydation électrochimique est bien étudiée. Les conditions de l'électrolyse furent les mêmes dans les trois essais, seule la quantité d'acide azotique ajoutée à la solution à électrolyser varia. Ces mesures sont comparables à celles de *Ackermann*¹⁾ sur l'oxydation du phénol sans acide azotique. L'appareil comporte une éprouvette tubulée fermée par un bouchon en caoutchouc percé de deux trous pour l'anode et la cathode, toutes deux en platine. Un tube rempli de chlorure de calcium relie l'éprouvette à l'appareil d'absorption auquel est fixé un tube rempli de chlorure de calcium et de potasse caustique solide. Un dernier tube à chlorure de calcium protège l'appareil contre l'humidité de l'air. Deux appareils absolument identiques sont ainsi placés en série. Un petit diaphragme en terre poreuse sépare l'anode de la cathode. Les solutions sont constituées par 3,1 gr. de phénol dissous dans 40 cm³ d'acide sulfurique n/5. Dans l'un des appareils on ajoute l'acide azotique. L'opération se fait à la température ordinaire. Intensité = 0,1 ampère. Densité anodique = 0,02 amp. par cm².

Essai avec 1,23 g. d'acide azotique à 1,4			Essai avec 0,6 g.			Essai avec 0,3 g.		
CO ₂ g. avec NO ₂ H	CO ₂ g. sans NO ₂ H	amp. min.	CO ₂ g. avec NO ₂ H	CO ₂ g. sans NO ₂ H	amp. min.	CO ₂ g. avec NO ₂ H	CO ₂ g. sans NO ₂ H	amp. min.
0,0258	0,0198	60	0,0227	0,0183	60	0,0103	0,0096	60
0,0560	0,0390	120	0,0460	0,0208	120	0,0262	0,0250	120
0,0836	0,0494	180	0,0701	0,0473	180	0,0376	0,0359	180
Différence après 180 amp. min. = 0,0342 g. de CO ₂			Différence = 0,0228 g. de CO ₂			Différence = 0,017 g. de CO ₂		

¹⁾ FICHTER et ACKERMANN, *Helv.* 2, 583 (1919).

L'acide azotique joue donc un grand rôle, en solution aqueuse en favorisant la formation de gaz carbonique. Son influence augmente avec la quantité d'électricité; elle sera d'autant plus forte que dans les électrolyses du p-nitrotoluène et de ses produits d'oxydation ultérieure en suspension, nous opérons à la température d'ébullition de l'eau. Il est maintenant facile de comprendre pourquoi l'alcool p-nitrobenzylique est transformé partiellement en gaz carbonique, alors qu'il devrait être oxydé directement en acide p-nitrobenzoïque. L'attaque se produit aussi au groupe NO₂, ce qui engendre la destruction partielle du noyau.

L'acide azotique a-t-il une influence en solution acétique? C'est ce que nous avons recherché dans les deux essais suivants. Les appareils sont les mêmes; seul un tube contenant de l'acétate de sodium fondu (pour absorber les vapeurs d'acide acétique) est intercalé entre l'appareil à électrolyses et le premier tube de chlorure de calcium. Les appareils à électrolyser sont refroidis par un courant d'eau froide.

Dans les deux essais 3,1 gr. de phénol furent dissous dans un mélange de 28 cm³ d'acide acétique glacial, 2 cm³ d'acide sulfurique conc. et 10 cm³ d'eau.

Essai I. Intensité = 0,1 amp. Densité anodique = 0,02 amp. par cm ² 1,23 g. d'acide azotique			Essai II. Intensité = 0,2 amp. Densité anodique = 0,04 amp. par cm ² 0,6 g. d'acide acétique		
CO ₂ g. avec NO ₂ H	CO ₂ g. sans NO ₂ H	ampères- minutes	CO ₂ g. avec NO ₂ H	CO ₂ g. sans NO ₂ H	ampères- minutes
0,0433	0,0445	60	0,0790	0,0770	60
0,0881	0,0908	120	0,1470	0,1442	120
0,1436	0,1433	180	0,2111	0,2103	180
Différence après 180 amp. min. = 0,0003 g. de CO ₂			Différence = 0,0008 g. de CO ₂		

L'influence de l'acide azotique est donc négligeable dans les électrolyses en solution acétique, ce que laissent

prévoir les rendements supérieurs obtenus par ce procédé. Ce fait nous semble d'une importance capitale pour l'explication de nos phénomènes.

Nous avons supposé au commencement de notre travail que le maintien de l'alcool p-nitrobenzylique pouvait s'expliquer par la formation immédiate de l'acétate de p-nitrobenzylique, dont la présence a été constatée dans l'électrolyse du p-nitrotoluène suivant les indications d'Elbs. La plus forte quantité d'acétate obtenue n'a pas dépassé 0,7 gr., ce qui représente une très faible quantité d'alcool p-nitrobenzylique. L'acétate de p-nitrobenzyle est-il saponifié par l'acide sulfurique de la solution anodique? Cette question fut étudiée en dissolvant 0,7841 gr. d'acétate de p-nitrobenzyle dans 50 cm³ d'acide sulfurique à 10 %. 25 cm³ d'acide sulfurique à 10 % sont neutralisés par 59,58 cm³ de soude caustique 2n.

La solution est chauffée à l'ébullition pendant cinq heures au réfrigérant ascendant, puis titrée à nouveau. 59,65 cm³ de soude caustique 2n neutralisent 25 cm³ de la solution d'acide sulfurique. L'acétate de p-nitrobenzyle n'est donc pas saponifié. Il joue le rôle de protecteur d'une très faible quantité d'alcool p-nitrobenzylique. Mais il est impossible d'admettre que l'alcool que l'on trouve à la fin de l'électrolyse ait été transformé au moment de sa formation en éther acétique et que cet éther ait été saponifié ultérieurement.

•• *Recherches des acides sulfoniques.*

Nous avons procédé à une oxydation électrochimique du p-nitrotoluène en solution dans l'acide acétique glacial suivant les indications d'Elbs.¹⁾ Après avoir complètement

¹⁾ Loc. cit.

chassé l'acide acétique par distillation à la vapeur d'eau, séparé l'alcool p-nitrobenzylique et épuisé les eaux mères à l'éther, la solution est neutralisée par de la baryte, dont l'excès est précipité par du gaz carbonique. La solution filtrée est évaporée à sec; il reste un très faible résidu cristallin fondant à 80°. Ces cristaux sont fondus avec du sodium dans un tube à essai et la masse, chauffée au rouge, est plongée dans l'eau froide. La solution filtrée est additionnée de quelques gouttes de nitroprussiate de sodium. Aucune coloration violette ne fut observée; il n'y a donc point d'acides sulfoniques.

Il fut procédé d'une façon identique avec la solution anodique de l'électrolyte du p-nitrotoluène en suspension. Aucune trace d'acide sulfonique ne fut décelée. Les mauvais rendements en alcool ne peuvent donc pas être expliqués par la formation d'acides sulfoniques.

Nous étudierons plus loin la question de la formation de corps à caractères phénoliques et des peroxydes.

OXYDATION ÉLECTROCHIMIQUE DE L'ORTHONITROTOLUÈNE
EN SOLUTION DANS L'ACIDE ACÉTIQUE ¹⁾

Solution anodique : 15 gr. d'*o*-nitrotoluène²⁾ sont dissous dans un mélange de 80 gr. d'acide acétique glacial, 15 gr. d'acide sulfurique conc. et 10 gr. d'eau. Solution cathodique : Acide sulfurique 2n. Anode de platine, cathode de plomb. Intensité = 1 amp. Densité anodique = 0,02 par cm². Quantité d'électricité = 900 amp. min., soit deux fois et demi environ la quantité nécessaire pour la transformation en alcool *o*-nitrobenzylique. L'opération se fait à la température d'ébullition de l'eau.

L'*o*-nitrotoluène non transformé (3 gr.) et l'acide acétique sont chassés à la vapeur d'eau. Le résidu de la distillation est filtré à chaud sur un double filtre pour séparer les goudrons qui se sont formés (1,5 gr.) et qui sont épuisés à l'eau bouillante. Les liquides d'épuisement et la solution sont extraits à l'éther qui est ensuite chassé au bain-marie. Il cristallise une masse jaunâtre qui, après recristallisation dans l'eau chaude, fond à 74°. L'alcool *o*-nitrobenzylique obtenu, mélangé avec de l'alcool *o*-nitrobenzylique pur, présente le même point de fusion. Nous avons obtenu 1 gr. d'alcool *o*-nitrobenzylique.

Il ne se forme ni acides sulfoniques, ni dérivés acétylés. Les goudrons obtenus sont solubles dans les alcalis, donnent une coloration brun foncé avec le chlorure ferrique et présentent le même aspect que ceux obtenus par l'oxydation du *p*-nitrotoluène. Nous en remettons l'étude à plus tard.

Dans un essai opéré dans dans conditions identiques nous avons recherché l'*o*-nitrobenzaldéhyde. La distillation à la vapeur d'eau est prolongée jusqu'à évacuation complète de l'acide acétique. Le distillat est évaporé à un petit volume au bain-marie, par refroidissement l'orthoni-

¹⁾ PIERRON, *Bull.* [3] 25, 852. (1901).

²⁾ De la Maison « Ciba » à Bâle. Nous l'en remercions très vivement.

trobenzaldéhyde cristallise en petites aiguilles grises fondant à 46°. L'aldéhyde *o*-nitrobenzoïque présente le même point de fusion. Son hydrazone forme des cristaux rouge-brique fondant à 152°. ¹⁾ Nous avons obtenu 0,4 gr. d'ortho nitrobenzaldéhyde.

OXYDATION DE L'ALCOOL ORTHO NITROBENZYLIQUE EN SOLUTION DANS L'ACIDE ACÉTIQUE

1 gramme d'alcool *o*-nitrobenzylique ²⁾ est dissous dans un mélange de 30 gr. d'acide acétique glacial, 10 gr. d'acide sulfurique conc. et 30 gr. d'eau. Solution cathodique : Acide sulfurique 2*n*. Anode de platine, cathode de plomb. Intensité = 1 amp. Densité anodique = 0,02 amp. par cm². Quantité d'électricité = 63 amp. min., soit le triple de la quantité théorique nécessaire pour la transformation en *o*-nitrobenzaldéhyde. L'opération se fait à la température d'ébullition de l'eau, avec agitation. L'acide acétique est chassé à la vapeur d'eau par distillation prolongée. Le résidu de la distillation extrait à l'éther qui est chassé au bain-marie livre 0,2 gr. d'alcool *o*-nitrobenzylique non transformé. Le distillat est concentré à un petit volume. Par refroidissement il cristallise l'*o*-nitrobenzaldéhyde en petites aiguilles grises fondant à 46°. Son hydrazone présente des cristaux rouge-brique fondant à 152° ³⁾. Nous avons obtenu 0,8 gr. d'*o*-nitrobenzaldéhyde. Le rendement est donc très bon si on le compare avec le mauvais rendement en alcool obtenu à partir de l'*o*-nitrotoluène.

OXYDATION DE L'ALDÉHYDE ORTHONITROBENZOÏQUE EN SOLUTION DANS L'ACIDE ACÉTIQUE

5 grammes d'*o*-nitrobenzaldéhyde ⁴⁾ sont dissous dans un mélange de 50 gr. d'acide acétique glacial, 15 gr.

¹⁾ R. LEPETIT, *B.* 20, 1343 (1887).

²⁾ P. FRIEDLÄNDER, *B.* 14, 2504 (1881).

³⁾ R. LEPETIT. *Loc. cit.*

⁴⁾ De la Maison Kahlbaum à Zurich.

d'acide sulfurique conc. et 7 gr. d'eau. Solution cathodique : Acide sulfurique 2n. Anode de platine, cathode de plomb. Intensité = 1 amp. Densité anodique = 0,02 amp. par cm^2 . Quantité d'électricité = 315 amp. min., soit le triple de la quantité théorique nécessaire pour l'oxydation en acide correspondant. L'opération se fait à la température d'ébullition de l'eau. L'acide acétique est chassé à la vapeur d'eau. Par refroidissement du résidu de la distillation, l'acide o-nitrobenzoïque cristallise en petites aiguilles jaunes fondant à 147° . L'acide o-nitrobenzoïque obtenu mélangé avec de l'acide pur présente le même point de fusion. Nous en avons obtenu 3 gr.

Nous constatons donc les mêmes faits que dans la série du p-nitrotoluène : les rendements sont meilleurs si l'on part d'un produit d'oxydation plus avancé.

OXYDATION DE L'ACIDE ORTHONITROBENZOÏQUE EN SOLUTION DANS L'ACIDE ACÉTIQUE

3 grammes d'acide o-nitrobenzoïque ¹⁾ sont dissous dans un mélange de 40 gr. d'acide acétique glacial, 40 gr. d'eau et 5 cm^3 d'acide sulfurique conc. Solution cathodique : Acide sulfurique 2n. Anode de platine, cathode de plomb. Intensité = 4 amp. Densité anodique = 0,08 amp. par cm^2 . Quantité d'électricité = 864 amp. min. L'électrolyse se fait à la température d'ébullition de l'eau, avec agitation. L'acide acétique est chassé à la vapeur d'eau. Le résidu de la distillation est concentré à un petit volume, l'acide o-nitrobenzoïque non transformé est filtré et la solution épuisée à l'éther. L'éther est chassé au bain-marie; il reste une masse cristalline jaunâtre fondant peu nettement vers 50° . Par cristallisation fractionnée l'acide o-nitrobenzoïque est éliminé et l'acide oxalique transformé en son sel de calcium insoluble qui fut titré par le permanganate de potassium.

Il ne fut pas trouvé d'acides sulfoniques, mais une

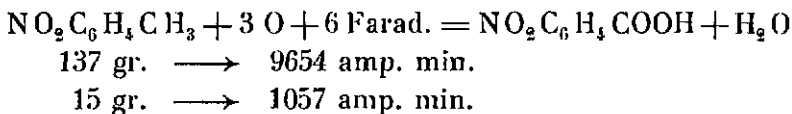
¹ B. MONNET, F. REVERDIN, E. MÖLTING, *B.* 12, 443 (1879).

forte réaction avec le sulfate ferreux indique la présence d'acide azolique.

Une électrolyse en suspension ne permet pas d'obtenir l'acide oxalique, la destruction à l'anode étant trop énergique.

OXYDATION DE L'O-NITROTOLUÈNE EN SOLUTION
DANS L'ACIDE ACÉTIQUE
POUR OBTENIR L'ACIDE O-NITROBENZOÏQUE

15 grammes d'o-nitrotoluène sont dissous dans un mélange de 80 gr. d'acide acétique glacial, 15 gr. d'acide sulfurique conc. et 10 gr. d'eau. Solution cathodique: Acide sulfurique 2n. Anode de platine, cathode de plomb. Intensité = 1 amp. Densité anodique = 0,02 amp. par cm². Quantité d'électricité = 2114 amp. min., soit le double de la quantité théorique nécessaire pour obtenir l'acide correspondant :



L'opération se fit pendant vingt-quatre heures à froid et onze heures à la température d'ébullition de l'eau. L'acide acétique est chassé à la vapeur d'eau, les goudrons (1,5 gr.) sont filtrés sur un double filtre. Le filtrat est concentré et extrait à l'éther. L'acide o-nitrobenzoïque cristallise et après purification par formation de son sel de sodium fond à 147°. Le mélange de l'acide obtenu et de l'acide o-nitrobenzoïque pur présente le même point de fusion. Nous avons récupéré par la distillation à la vapeur d'eau 0,8 gr. de o-nitrotoluène et nous avons obtenu 0,2 gr. d'acide o-nitrobenzoïque.

Le rendement en acide est donc aussi déplorable que celui obtenu dans l'essai analogue avec le p-nitrotoluène.

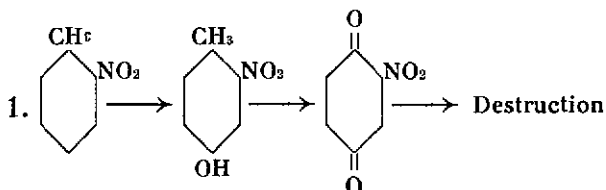
OXYDATION ÉLECTROCHIMIQUE DE L'O-NITROTOLUÈNE
EN SUSPENSION AQUEUSE

5 grammes d'o-nitrotoluène sont mis en suspension dans 100 cm³ d'acide sulfurique 2n. Solution cathodique : Acide sulfurique 2n. Anode de platine, cathode de plomb. Intensité = 1 amp. Densité anodique = 0,02 amp. par cm². Quantité d'électricité = 115 amp. min., soit la quantité théorique nécessaire pour obtenir l'alcool correspondant. L'opération se fait à la température d'ébullition de l'eau et avec agitation. Par refroidissement de la solution anodique il cristallise de l'acide p-nitrobenzoïque fondant à 237° (l'o-nitrotoluène employé n'est pas exempt de ses deux isomères). L'o-nitrotoluène est séparé à l'entonnoir à robinet, il en fut récupéré 2 gr. La solution aqueuse est extraite à l'éther, l'éther chassé au bain-marie. Il cristallise encore une quantité minime d'acide p-nitrobenzoïque fondant à 237°. La solution aqueuse est neutralisée par le carbonate de barium, filtrée et évaporée à sec ; il ne reste aucun résidu, donc pas d'acides sulfoniques.

Dans des essais ultérieurs nous avons fait varier la quantité d'électricité et la densité anodique ; ce fut sans succès, nous n'avons pu isoler aucun des produits d'oxydation de l'o-nitrotoluène. La présence de l'acide azotique est constatée très nettement. Au cours de l'électrolyse nous avons recherché sur des prises d'essais s'il y avait formation de corps à caractères phénoliques ; l'adjonction de chlorure ferrique ne produisit jamais de coloration.

L'o-nitrotoluène est donc complètement détruit, ce qui s'explique quand on sait que l'oxygène anodique se porte toujours de préférence sur les positions para qui sont libres dans notre cas ; d'où attaque et destruction du noyau.

La destruction se fait suivant le schéma 1 ou 2.



La quantité de gaz carbonique dégagée est très forte si l'on songe à la faible concentration de l'o-nitrotoluène à l'anode, et augmente rapidement, ce qui confirme l'hypothèse émise plus haut de la destruction de l'o-nitrotoluène par oxydation électrochimique en suspension aqueuse.

La quantité de gaz carbonique dégagée par amp. min. est environ le double de celle obtenue dans les mêmes conditions avec le p-nitrotoluène. Nous avons déjà dit à quoi était due cette forte destruction de l'orthonitrotoluène; il est facile de comprendre pourquoi il n'est pas possible d'obtenir les produits d'oxydation de l'orthonitrotoluène dans les électrolyses en suspension aqueuse.

OXYDATION ÉLECTROCHIMIQUE DU MÉTANITROTOLUÈNE
EN SOLUTION DANS L'ACIDE ACÉTIQUE¹⁾

Dix grammes de m-nitrotoluène²⁾ sont dissous dans un mélange de 60 gr. d'acide acétique glacial, 10 gr. d'eau et 15 gr. d'acide sulfurique conc. Solution cathodique : Acide sulfurique 2n. Anode de platine, cathode de plomb. Intensité = 1 amp. Densité anodique = 0,02 amp. par cm². Quantité d'électricité = 780 amp. min., soit un peu plus du triple de la quantité théorique nécessaire pour l'oxydation en alcool correspondant. L'opération se fait à la température d'ébullition de l'eau. L'acide acétique est chassé à la vapeur d'eau, il distille avec des gouttelettes jaunes qui, après refroidissement du liquide condensé, cristallisent en longues aiguilles jaunes imprégnées d'une substance huileuse ; on les en sépare par essorage ; cette huile est du m-nitrotoluène non transformé (3 gr.). Les aiguilles, après récrystallisation dans l'alcool, fondent à 58°, c'est la méta-nitrobenzaldéhyde qui présente le même point de fusion et dont l'hydrazone³⁾ formant des cristaux rouge-écarlate fond à 120°. Par concentration du distillat il cristallise une nouvelle quantité de m-nitrobenzaldéhyde. Nous en avons obtenu 1,5 gr.

Le résidu de la distillation est filtré à chaud sur un double filtre pour séparer les goudrons formés (0,15 gr.). Par extraction à l'éther, nous obtenons encore un peu d'aldéhyde m-nitrobenzoïque, mais point d'alcool ni d'acide correspondant. Il ne se forme point d'acides sulfoniques ni de dérivés acétylés.

Les goudrons obtenus sont solubles dans les alcalis, donnent une coloration brun foncé avec le chlorure ferrique et présentent le même aspect que ceux obtenus avec les isomères para et ortho. Divers essais furent entrepris

¹⁾ PIERRON, *Bull.* [3] 25, 852 (1901).

²⁾ De la Maison « Ciba » à Bâle. Nous lui exprimons toute notre reconnaissance.

³⁾ R. LEPETIT, *Loc. cit.*

avec des quantités d'électricité et des densités anodiques différentes dans le but d'obtenir l'alcool correspondant; ce fut sans succès. Nous avons toujours obtenu de la métanitrobenzaldéhyde, du m-nitrotoluène non transformé et des goudrons en quantités proportionnelles à la quantité d'électricité.

Ce fait est remarquable; il prouve que l'oxydation du m-nitrotoluène est analogue à celle du toluène non substitué, qui donne également l'aldéhyde correspondante en rendement médiocre et des produits à caractères phénoliques.

Le groupe NO_2 en position méta ne joue donc plus le même rôle qu'en position ortho ou para; son influence sur l'oxydation du chaînon est nulle.

OXYOATION DE L'ALCOOL MÉTANITROBENZYLIQUE EN SOLUTION DANS L'ACIDE ACÉTIQUE

4 grammes d'alcool m-nitrobenzylique ¹⁾ sont dissous dans un mélange de 50 gr. d'acide acétique glacial, 10 gr. d'acide sulfurique conc. et 7 gr. d'eau. Solution cathodique: Acide sulfurique 2n. Anode de platine, cathode de plomb. Intensité = 1 amp. Densité anodique = 0,02 amp. par cm^2 . Quantité d'électricité = 498 amp. min., soit le triple de la quantité théorique nécessaire pour transformer l'alcool en acide métanitrobenzoïque. L'électrolyse se fait à la température d'ébullition de l'eau.

L'acide acétique est distillé à la vapeur d'eau. Le résidu de la distillation est concentré, refroidi; l'acide m-nitrobenzoïque cristallise et fond à 140° . Le mélange de l'acide obtenu et de l'acide m-nitrobenzoïque pur présente le même point de fusion. Nous avons obtenu 2,5 gr. d'acide m-nitrobenzoïque.

Nous constatons de nouveau que le chaînon est oxydé d'une manière régulière dès que la première attaque, for-

¹⁾ P. BECKER, B. 15, 2091 (1882).

mation de l'alcool, est réalisée. C'est la première attaque de l'hydrocarbure qui se prête le mieux à des déviations de la voie normale de l'oxydation; ce fait est moins frappant chez le méτανitrotoluène que dans le cas du p. et orthónitrotoluène.

OXYDATION DE LA MÉTANITROBENZALDÉHYDE EN SOLUTION
DANS L'ACIDE ACÉTIQUE

5 grammes de m-nitrobenzaldehyde¹⁾ sont dissous dans un mélange de 50 gr. d'acide acétique glacial, 15 gr. d'acide sulfurique conc. et 7 gr. d'eau. Solution cathodique: Acide sulfurique 2n. Anode de platine, cathode de plomb. Intensité = 1 amp. Densité anodique = 0,02 amp. par cm². Quantité d'électricité = 210 amp. min., soit le double de la quantité théorique nécessaire pour l'oxydation en acide m-nitrobenzoïque. L'opération se fait à la température d'ébullition de l'eau. L'acide acétique et la m-nitrobenzaldehyde non transformée (0,4 gr.) sont chassés à la vapeur d'eau. Le résidu de la distillation est concentré et refroidi. 4 gr. d'acide méτανitrobenzoïque cristallisent. Point de fusion = 140°.

Cette oxydation se fait donc avec la même régularité que celle de l'o- et de la p-nitrobenzaldehyde.

OXYDATION DE L'ACIDE MÉTANITROBENZOÏQUE EN SOLUTION
DANS L'ACIDE ACÉTIQUE

3 grammes d'acide m-nitrobenzoïque²⁾ sont dissous dans un mélange de 40 gr. d'acide acétique glacial, 40 gr. d'eau et 5 cm³ d'acide sulfurique conc. Solution cathodique: Acide sulfurique 2n. Anode de platine, cathode de plomb. Intensité = 4 amp. Densité anodique = 0,08 amp. par cm². Quantité d'électricité = 720 amp. min. L'électrolyse se fait à la température d'ébullition de l'eau, avec agitation. L'a-

¹⁾ A. EHRLICH, *B.* 15, 2010 (1882).

²⁾ Produit d'oxydation électrochimique de l'alcool et de l'aldéhyde m-nitrobenzoïque

cide acétique est chassé à la vapeur d'eau. Le résidu de la distillation est concentré, refroidi, et l'acide m-nitrobenzoïque filtré. La solution est épuisée à l'éther. La masse cristalline obtenue après évaporation de l'éther est purifiée par cristallisation fractionnée et l'acide métanitrobenzoïque est éliminé. L'acide oxalique est transformé en son sel de calcium. Nous avons titré par oxydimétrie l'oxalate de calcium cristallisant avec une molécule d'eau, en prenant le mélange des produits obtenus dans les électrolyses des acides p-, o- et m-nitrobenzoïques.

Poids de l'oxalate de calcium = 0,7570 gr.

Nombre de cm³ de permanganate de potassium =
96,59 cm³ n/10 (0,9044).

Quantité de calcium trouvé = 0,2066 gr.

Quantité de calcium calculé = 0,2070 gr.

Il ne se forme point d'acides sulfoniques, mais une assez forte quantité d'acide azotique. Une électrolyse identique en suspension aqueuse ne donna aucun résultat, la destruction étant beaucoup plus complète.

OXVATION DU m-NITROTOLUÈNE EN SOLUTION DANS L'ACIDE ACÉTIQUE POUR OBTENIR L'ACIDE m-NITROBENZOÏQUE

10 gr. de métanitrotoluène sont dissous dans un mélange de 60 gr. d'acide acétique glacial, 15 gr. d'acide sulfurique conc. et 10 gr. d'eau. Solution cathodique: Acide sulfurique 2n. Anode de platine, cathode de plomb. Intensité = 1 amp. Densité anodique = 0,02 amp. par cm². Quantité d'électricité = 1410 amp. min., soit le double de la quantité théorique nécessaire pour obtenir l'acide m-nitrobenzoïque. L'opération se fait pendant 11 heures à la température d'ébullition de l'eau et pendant 12 heures à la température ordinaire. L'acide acétique est chassé à la vapeur d'eau ainsi que le m-nitrotoluène non transformé (0,7 gr.). Le résidu de la distillation est filtré à chaud sur un double filtre pour séparer les résines (1,2 gr.). La solution est concentrée, refroidie et extraite à l'éther. Le résidu obtenu par évaporation de l'éther est dissous dans une solution de car-

bonate de sodium, filtré et reprecipité par l'acide chlorhydrique. L'acide métanitrobenzoïque se précipite et fond à 140°. Nous en avons obtenu 0,5 gr.

Le rendement, toujours très mauvais, est meilleur que dans les essais correspondant de l'o- et de p-nitrotoluène.

OXYDATION ÉLECTROCHIMIQUE DU MÉTANITROTOLUÈNE EN SUSPENSION AQUEUSE

Nous avons procédé pour cet essai dans des conditions identiques à celles prévues pour l'oxydation de l'o-nitrotoluène en suspension aqueuse. Comme il fallait s'y attendre la destruction est complète. Il nous fut impossible d'isoler des produits d'oxydation. Il n'y a pas formation d'acides sulfoniques, mais bien d'acide azotique en quantité assez considérable. Nous n'avons pas constaté la formation de corps à caractères phénoliques au cours de l'électrolyse.

Il n'y donc plus analogie complète entre l'o-, le p-nitrotoluène d'une part et le m-nitrotoluène d'autre part, dans l'oxydation électrochimique en solution acétique, puisqu'il nous fut impossible d'isoler l'alcool m-nitrobenzylique. Mais nous voyons que la quantité de goudrons obtenue dans l'électrolyse du méta-nitrotoluène est beaucoup plus faible que dans le cas de ses deux isomères.

ÉTUDE DES GOUDRONS OBTENUS DANS L'ÉLECTROLYSE DES O-, m- ET p-NITROTOLUÈNES

Ces goudrons sont à caractères phénoliques très marqués puisqu'ils se dissolvent dans les alcalis et donnent une coloration très nette avec le chlorure ferrique. Ils sont insolubles dans tous les dissolvants organiques, restent inattaqués par l'acide sulfurique à chaud, ne donnent aucun produit dans la distillation dans le vide et sont détruits quand on essaie de les sublimer, même à pression réduite. Il se forment à partir des nitrotoluènes puisque nous n'avons jamais observé leur formation par oxydation des alcools ou des aldéhydes. La réaction avec les nitroprussiate de sodium

ne donne aucun résultat positif, ce ne sont donc pas des acides sulfoniques. Nous avons d'abord pensé que ces goudrons étaient peut-être des produits de déshydratation, des alcools o-, m- et p-nitrobenzyliques de la forme $(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH})_x$ avec un ou plusieurs groupes OH dans le noyau benzénique. Nous avons à cet effet procédé à des dosages d'azote avec les goudrons obtenus dans l'électrolyse du p-nitrotoluène.

Ces goudrons sont traités par l'eau bouillante jusqu'à décoloration complète des eaux-mères et ainsi séparés de l'alcool p-nitrobenzylique qui les imprègne. Nous les avons dissous dans une solution de soude caustique normale, la solution est filtrée et précipitée par l'acide sulfurique dilué. On filtre à nouveau et lave avec de l'eau chaude jusqu'à disparition dans le filtrat des ions SO_4 . Les goudrons sont séchés à l'étuve à 100° jusqu'à poids constant. Par l'analyse élémentaire nous avons trouvé :

I.	II.
Poids de la substance = 0,1093 gr.	0,1534 gr.
cm^3 d'azote = 3,4 cm^3	4,9 cm^3
T = 13°	9°
P = 752 mm.	754 mm.
$\%_0$ d'azote = <u>3,62 $\%_0$</u>	<u>3,79 $\%_0$</u>

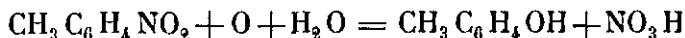
Par la méthode de Kjeldahl :

Poids de la substance = 1,4173. Quantité d'acide chlorhydrique n/1 employé pour neutraliser NH_3 = 3,63 cm^3 ce qui correspond à 0,05085 gr. d'azote donnant un $\%_0$ de = 3,51 $\%_0$.

Ce n'est donc pas un produit de déshydratation, mais un mélange très complexe de produits de destruction.

Le $\%_0$ d'azote est beaucoup plus faible que celui exigé pour le p-nitrotoluène (10,22 $\%_0$); il n'est donc pas possible d'admettre que ce soit un simple produit d'oxydation. Il s'agit soit d'un corps à poids moléculaire triplé avec un seul groupe nitro, soit d'un mélange d'un corps résineux

sans azote et d'un reste p-nitrotoluénique à caractère phénolique. La faible quantité d'azote s'explique s'il se forme un produit où le groupe nitro est remplacé par un groupe OH :



La formation de ces résines est-elle favorisée par la présence de l'acide sulfurique ou de l'acide acétique ? Pour éclaircir cette question nous avons procédé tout d'abord à une oxydation du p-nitrotoluène en solution dans l'acétone qui n'est que très faiblement attaquée par l'oxygène anodique.

15 gr. de p-nitrotoluène sont dissous dans un mélange de 80 gr. d'acétone, 7 gr. d'acide sulfurique conc. et 7 gr. d'eau. Solution cathodique : Acide sulfurique 2n. Anode de platine, cathode de plomb. Intensité = 0,5 amp. Densité anodique = 0,01 amp. par cm². Quantité d'électricité = 1057 amp. min., soit le triple de la quantité théorique nécessaire pour l'oxydation en alcool p-nitrobenzylique. L'électrolyse se fait à la température ordinaire. L'acétone et le p-nitrotoluène non transformé (3 gr.) sont chassés à la vapeur d'eau. Le résidu de la distillation est filtré à chaud sur un double filtre pour séparer les résines (2,5 gr.). La solution est épuisée à l'éther. L'alcool p-nitrobenzylique cristallise et après purification par dissolution dans l'eau chaude fond à 92°. Nous en avons obtenu 0,13 gr. Il n'a pas été trouvé de p-nitrobenzaldéhyde dans le distillat. La formation des résines n'est donc pas due à l'acide acétique. Par contre, nous voyons que l'acide acétique favorise le maintien de l'alcool p-nitrobenzylique, en faible partie, par la formation d'acétate de p-nitrobenzyle et d'éther de l'alcool p-nitrobenzylique. La grande quantité de goudrons obtenue dans cet essai est imputable aussi à la résistance plus faible de l'acétone à l'oxydation électrochimique.

Ce sont donc les dissolvants non aqueux qui favorisent la formation ou qui permettent le maintien des résines à caractères phénoliques, tandis qu'en solution aqueuse les

corps phénoliques sont attaqués beaucoup plus fortement et sont transformés en gaz carbonique, eau et acide azotique.

Nous avons procédé ensuite à un essai d'oxydation électrochimique du toluène en solution acétique, essai que nous décrirons plus loin en détails. Nous y avons constaté la formation des goudrons en faible quantité (0,04 gr.), possédant les mêmes propriétés que ceux obtenus avec le p-nitrotoluène (solubilité dans les alcalis, coloration avec le chlorure ferrique). Il faut en conclure de nouveau que l'acide acétique favorise la formation et le maintien de ces goudrons, ceci même avec un hydrocarbure exempt de groupe nitro.

Le maintien de l'alcool p- et o-nitrobenzylique est-il dû, comme nous en ayons fait l'hypothèse au début de notre travail, à la formation de corps phénoliques, en l'occurrence les résines obtenues, substances beaucoup plus facilement oxydables électrochimiquement, ce qui permettrait le maintien du stade alcool? Cette hypothèse nous paraît très susceptible de donner une explication du phénomène qui nous préoccupe. En effet, nous pouvons constater que dans le cas de l'o- et du p-nitrotoluène, dont les alcools ont pu être isolés, il se forme une quantité notable de résines à caractère phénolique. Par contre, dans l'oxydation du métanitrotoluène la quantité de résines est très faible et nous n'obtenons pas l'alcool qui est oxydé immédiatement en aldéhyde. Ces résultats nous fournissent partiellement l'explication du phénomène en question.

L'oxydation du noyau se fait-elle suivant le processus supposé dans les hypothèses 4 ou 5? Il est impossible de le dire, puisque nous n'avons pu isoler et identifier aucun produit à caractère phénolique, exception faite des goudrons qui sont un mélange très complexe. Il paraît impossible d'isoler soit des nitrocrésols, des nitroquinones, soit des produits d'oxydation simultanée dans le noyau et dans la chaîne latérale de dérivés nitrés. Il est seul important de constater la présence de substances à caractères phéno-

liques. L'acide acétique rend leur recherche et leur identification très difficile.

La formation de ces corps n'est guère à envisager dans les électrolyses en suspension aqueuse, la solution anodique restant toujours très claire à la fin de l'opération.

OXYDATION DU TOLUÈNE EN SOLUTION DANS L'ACIDE ACÉTIQUE

*Law et Perkin*¹⁾ en oxydant le toluène en solution dans l'acétone et dans l'acide sulfurique ont identifié la benzaldéhyde et une faible quantité d'un liquide bouillant vers 206° qu'ils croient être de l'alcool benzylique. Nous avons cherché à isoler l'alcool benzylique ou l'acétate de benzyle par oxydation du toluène en solution dans l'acide acétique glacial. Après toute une série d'essais préliminaires nous avons procédé de la façon suivante :

10 gr. de toluène sont dissous dans un mélange de 40 gr. d'acide acétique glacial, 5 cm³ d'acide sulfurique conc. et 5 cm³ d'eau. L'électrolyse se fait sans diaphragme, en refroidissant avec un courant d'eau et avec agitation. Intensité = 1 amp. Densité anodique = 0,025 amp. par cm². Quantité d'électricité = 175 amp. min., soit la moitié de la quantité théorique nécessaire pour l'oxydation en alcool benzylique.

Il se forme deux couches de liquides qui sont séparées à l'entonnoir à robinet. La partie supérieure, qui contient surtout du toluène non transformé, est extraite à l'éther. Les résines se solidifient et restent insolubles dans l'éther. L'éther est chassé, il reste un mélange de toluène, d'acide acétique qui est neutralisé le plus exactement possible. La solution est de nouveau extraite à l'éther et abandonne après évaporation 5,5 gr. de toluène qui bout à 110°. La couche acéto-sulfurique est neutralisée et épuisée à l'éther qui abandonne 0,35 gr. de benzaldéhyde. Son hydrazone fond à 156°. La solution neutralisée est traitée par une solution de chlorure de calcium. Il se précipite un mélange

¹⁾ LAW et PERKIN, *Trans. Faraday Society*, 1, 31 (1905).

de sulfate de calcium et d'un sel de calcium, d'un acide organique soluble dans les acides et qui décolore une solution de permanganate de potassium. C'est l'acide oxalique qui fut titré par oxydimétrie.

18,34 cm³ de MnO₄K n/10 au titre de 1,223 correspondent à 0,06 gr. de calcium, soit 0,218 gr. d'acide oxalique.

Il ne se forme pas d'acide sulfonique. Exception faite des résines, nous n'avons pas pu déceler la présence de corps à caractères phénoliques, recherche rendue difficile par la présence de l'acide acétique. Nous avons mesuré la quantité de gaz carbonique dégagé. En opérant dans des conditions de densité anodique et de quantité d'électricité identiques à celle prévues pour l'essai précédent, nous avons obtenu 0,1936 gr. de gaz carbonique correspondant à 0,06 gr. de toluène détruit. L'alcool benzylique ou l'acétate de benzyle ne furent jamais obtenus, quelles que soient les conditions de l'électrolyse. L'oxydation électrochimique passe par le stade de l'acide benzoïque, puisque, par oxydation de 10 gr. de ce dernier dissous dans 50 cm³ d'acide acétique glacial, 5 cm³ d'acide sulfurique, 5 cm³ d'eau avec une densité anodique de 0,025 amp. par cm² et avec une quantité d'électricité de 175 amp. min., nous avons obtenu 0,36 gr. d'acide oxalique (30,28 cm³ de MnO₄K n/10) par dosage oxydimétrique de son sel de calcium.

Ces essais sont intéressants parce qu'ils montrent l'analogie qui existe entre l'oxydation du m-nitrotoluène et du toluène en solution acétique. Dans les deux cas la quantité de résines formée est très faible et nous n'obtenons point les alcools correspondants, alors que dans l'oxydation de l'o- et du p-nitrotoluène la formation des alcools correspondants est accompagnée et facilitée par la formation d'une quantité beaucoup plus considérable de résines. La marche de l'oxydation du toluène en solution acétique ne diffère pas beaucoup de celle en suspension aqueuse ou solution acétonique. Une grande partie du toluène reste inattaquée, une autre partie est oxydée dans le chaînon, en donnant l'aldéhyde, en mauvais rendement. Une troi-

sième partie est attaquée dans le noyau en donnant des corps à caractères phénoliques (résines); le reste est oxydé complètement en acide oxalique et gaz carbonique. L'acide acétique joue un rôle beaucoup plus important dans le cas du p- et de l'o-nitrotoluène, c'est par son action protectrice que la destruction finale par la présence de l'acide azotique peut être évitée.

Les peroxydes.

Y a-t-il formation à l'anode de peroxydes des alcools nitrés? Nous savons que la formation des peroxydes n'a lieu ordinairement qu'en présence d'une anode de platine; le peroxyde de plomb s'y prête moins bien. Nous avons d'abord procédé à des essais comparatifs pour mesurer la quantité d'oxygène absorbé dans l'oxydation électrochimique de l'alcool p-nitrobenzylique en présence d'une anode de platine et de peroxyde de plomb, en solution aqueuse.

Deux grosses éprouvettes tubulées sont reliées chacune à un azotomètre rempli, l'un de potasse caustique à 30 %, l'autre d'eau. Les éprouvettes sont fermées par un bouchon de caoutchouc percé de deux trous pour l'anode de platine et à la cathode de plomb. L'une des éprouvettes est remplie d'une solution de 0,15 gr. d'alcool p-nitrobenzylique dissous dans un mélange de 20 cm³ d'acide sulfurique 2n et 2 cm³ d'acide sulfurique conc. Solution cathodique: Acide sulfurique conc. La seconde éprouvette contient les mêmes quantités d'acide sulfurique, mais point d'alcool p-nitrobenzylique. Les deux solutions sont électrolysées en série. Dans l'un des azotomètres nous avons un volume déterminé de gaz tonnant, dont le tiers est de l'oxygène; dans l'autre le volume d'oxygène est un peu plus faible. La différence des deux volumes dans les azotomètres nous indique immédiatement le volume d'oxygène absorbé; il sera facile de calculer le % d'oxygène absorbé.

L'opération se fait à la température ordinaire. Intensité = 0,4 amp. Densité anodique = 0,08 amp. par cm². Densité de l'oxygène à 742,5 mm. et à 22° = 1,257 mm. gr.

I. Essai avec anode de platine				II. Essai avec anode de peroxyde de plomb			
cm ³ de gaz avec alcool p.	cm ³ de gaz tenant sans alcool p.	O absorbé en cm ³	% d'O absorbé	cm ³ de gaz avec alcool p.	cm ³ de gaz tenant sans alcool p.	O absorbé en cm ³	% d'O absorbé
88,2	89,4	1,2	4,02	78,9	88,9	10,0	33,7
88,0	89,4	1,4	4,6	79,9	90,1	10,2	33,9
87,2	89,4	2,2	7,3	80,8	91,2	10,4	34,2
87,2	89,5	2,3	7,7	80,5	91,3	10,8	35,4
87,0	89,2	2,2	7,4	81,8	91,2	9,4	30,9
86,8	88,4	1,6	5,4	81,6	83,9	7,7	27,5
88,0	89,4	1,4	4,6	85,0	91,2	6,2	20,3
88,0	89,0	1,0	3,3	85,3	91,3	6,0	19,7
88,5	89,4	0,9	3,0	86,2	91,4	5,2	17,0
				85,6	90,6	5,0	16,5

Quantité totale d'oxygène absorbé avec une anode de Pt = 14,2 cm³.

Quantité totale d'oxygène absorbé avec une anode de PbO₂ = 80,9 cm³.

Quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder 0,15 gr. d'alcool p-nitrobenzylique en gaz carbonique et eau = 127,28 cm³.

L'oxydation se fait donc beaucoup mieux avec une anode de peroxyde de plomb, avec laquelle presque tout l'alcool para est détruit.

Avec une anode de platine la quantité d'oxygène absorbé correspond au stade aldéhyde. L'alcool p-nitrobenzylique se comporte donc normalement à ce point de vue.

Nous avons répété les mêmes expériences avec les trois nitrotoluènes et les trois alcools nitrés, en solution dans l'acide acétique avec une anode de platine. Nous avons constaté que l'o- et le m-nitrotoluène absorbaient une plus grande quantité d'oxygène que le para. Ce phénomène est normal. La position para étant libre dans l'o- et le m-nitrotoluène, l'oxydation se porte à l'anneau qui est partiellement détruit, destruction qui s'active elle-même.

Nous ne donnerons ici que les résultats obtenus avec les 3 alcools nitrés. Les éprouvettes tubulées sont plus grandes afin d'opérer avec une quantité de substance plus forte.

3 gr. d'alcool nitré sont dissous dans un mélange de 50 cm³ d'acide acétique glacial, 100 cm³ d'eau et 5 cm³ d'acide sulfurique conc. Solution cathodique : Acide sulfurique 2n. Anode de platine, cathode de plomb. Intensité = 0,5 am. Densité anodique = 0,05 amp. par cm². Les opérations se font à froid.

Densité de l'oxygène à 750 mm., 22° = 1,271 mmgr.

Alcool para				Alcool ortho				Alcool méta			
cm ³ de gaz avec alcool p.	cm ³ de gaz (tenant sans alcool p.)	O absorbé en cm ³	% d'O absorbé	cm ³ de gaz avec alcool o.	cm ³ de gaz (tenant sans alcool o.)	O absorbé en cm ³	% d'O absorbé	cm ³ de gaz avec alcool m.	cm ³ de gaz (tenant sans alcool m.)	O absorbé en cm ³	% d'O absorbé
79,9	84,8	4,9	17,3	80,9	85,8	4,9	17,0	83,3	88,4	5,1	17,3
79,4	84,5	5,1	18,1	80,2	85,8	5,6	19,5	83,2	88,9	5,7	18,6
79,4	84,4	5,0	17,7	80,2	85,7	5,5	19,2	87,0	92,3	5,3	17,2
79,3	84,8	5,5	19,4	80,1	85,6	5,5	19,2	87,1	93,7	6,6	21,13
83,1	88,6	5,5	18,6	82,9	88,3	5,4	18,3	82,3	87,9	5,6	18,14
81,2	86,7	5,5	19,0	85,9	91,4	5,5	18,0	81,1	86,4	5,3	18,4
82,4	87,8	5,4	18,4	83,2	88,6	5,4	18,2	86,3	91,8	5,5	17,9
83,8	89,0	5,2	17,5	81,5	86,5	5,0	17,3	88,5	93,7	5,2	16,6
80,8	85,7	4,9	17,1	88,2	93,0	4,8	15,4	84,9	89,8	4,9	16,3

Oxygène absorbé = 47 cm³, 47,6 cm³, 48,2 cm³

Quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder 3 gr. d'alcool o-, m- et p-nitrobenzyliques en aldéhydes correspondantes = 274 cm³.

Les trois alcools se comportent donc de façon identique et sont facilement oxydables.

Ces essais ne nous donnent aucune indication relative à la formation éventuelle de peroxydes. Seul le fait de l'oxydation plus faible avec une anode de platine pourrait s'expliquer de cette façon : Si un peroxyde se forme et

recouvre la surface de l'anode, il facilite le dégagement de l'oxygène libre, puisqu'il est résistant à l'oxydation.

Mesures des potentiels.

Le maintien du stade alcool dans le cas du p- et de l'o-nitrotoluène peut être expliqué par la formation de peroxydes qui possèdent un potentiel d'oxydation beaucoup plus élevé que celui d'autres dépolarisants.

Nous avons mesuré la différence de potentiel existant entre l'électrode de platine, plongée successivement dans une solution ou une suspension du corps à étudier, et l'électrode au calomel.

La méthode employée pour ces mesures est la méthode de compensation de Poggendorff. Comme force électromotrice de compensation on emploie un accumulateur à lames de plomb dont la tension est mesurée avant chaque recherche par un élément normal au cadmium. Le rhéostat d'Ostwald permet de faire varier la résistance électrique. Un galvanomètre ordinaire nous indique le zéro. Pour éviter la diffusion des liquides nous avons intercalé entre l'électrode au calomel et la solution à électrolyser un récipient contenant une solution normale de chlorure de potassium, relié aux deux appareils en question par deux tubes de verre remplis d'une solution de chlorure de potassium. Pour vérifier la constance de la force électromotrice de l'accumulateur nous branchons dans le circuit, au moyen d'un commutateur, l'élément normal au cadmium. Comme source d'électricité pour l'électrolyte nous avons employé une batterie d'accumulateurs de 12 volts. Un milliampèremètre mesure l'intensité et une lampe à filament de charbon fait office de résistance.

La solution anodique est constituée par de l'acide sulfurique $n/5$, dont la concentration ne fut pas exactement la même dans tous les essais. L'anode est en platine recouverte de noir de platine et chauffée au rouge avant chaque expérience. La cathode en platine est séparée de l'anode par un petit diaphragme en terre poreuse. Les

expériences se font à froid avec une agitation énergique. Intensité: 0,042 amp. Densité anodique: 0,003 amp. par cm².

On mesure d'abord le potentiel de l'anode dans 40 cm³ d'acide sulfurique n/5 jusqu'à valeur constante (courant de polarisation) puis on ajoute la substance à étudier (1/100^{me} du poids moléculaire) et l'on fait aussi vite que possible la première mesure.

La F. E. M. de l'élément: $\text{+ Pt} | \text{H}_2\text{SO}_4 | \text{KCl} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}$ fut dans les quatre essais: 1,607; 1,586; 1,586; 1,549.

Les tableaux indiquent comment varient les valeurs du potentiel en fonction du temps par l'addition du p-nitrotoluène, de l'alcool p-nitrobenzylrique, de l'aldéhyde paranitrobenzoïque et de l'acide p-nitrobenzoïque. La première colonne indique le temps en minutes après l'adjonction des substances à étudier, la deuxième les F. E. M et la troisième la différence entre les F. E. M. et les valeurs 1,607; 1,586; 1,586; 1,549.

p-nitrotoluène			alcool p-nitrobenzylrique			aldéhyde p-nitrobenzoïque			acide p-nitrobenzoïque		
Temps en minutes	F. E. M.	Différence	Temps en minutes	F. E. M.	Différence	Temps en minutes	F. E. M.	Différence	Temps en minutes	F. E. M.	Différence
0	1,611	0,004	0	1,607	0,021	0	1,600	0,014	0	1,557	0,008
15	—	—	5	1,631	0,044	10	1,615	0,029	10	1,565	0,016
25	1,619	0,012	10	1,648	0,062	20	1,627	0,041	15	1,578	0,029
35	—	—	15	1,664	0,076	30	—	—	30	—	—
55	1,631	0,024	25	1,673	0,087	40	1,636	0,050	50	1,586	0,037
70	1,636	0,029	35	1,689	0,103	50	1,644	0,058	70	1,598	0,049
95	1,640	0,033	50	1,697	0,111	60	1,648	0,062	90	1,607	0,058
110	—	—	65	1,726	0,140	100	—	—	110	1,619	0,070
			80	1,751	0,165				150	—	—
			95	1,772	0,185						
			125	1,792	0,206						
			165	—	—						

Nous avons fait d'autres essais en faisant varier la densité anodique.

Nous avons donné ici le résultat des mesures dans lesquelles nous avons obtenu les potentiels les plus élevés.

Il est intéressant de voir quels sont les potentiels obtenus en solution dans l'acide acétique. Pour cela nous avons procédé de façon identique en employant 40 cm³ d'acide acétique glacial et 10 cm³ d'acide sulfurique 2n.¹⁾ La solution cathodique est constituée par 5 cm³ de la même solution.

La valeur de la force électromotrice de l'élément :
 $+ \text{Pt} | \text{H}_2 \text{SO}_4 | \text{KCl} | \text{Hg}_2 \text{Cl}_2 | \text{Hg} -$ fut dans les différents essais :

1,586 1,689 1,751 1,627

p - nitrotoluène			alcool p - nitrobenzylique			aldéhyde p - nitrobenzoïque			acide p - nitrobenzoïque			
Temps en minutes	F. E. M.	Différence	Temps en minutes	F. E. M.	Différence	Temps en minutes	F. E. M.	Différence	Temps en minutes	F. E. M.	Différence	
0	1,607	0,021	0	1,697	0,008	0	1,772	0,021	0	1,648	0,021	
15	1,611	0,025	15	1,710	0,031	20	1,800	0,049	10	1,669	0,042	
30	1,631	0,045	25	1,730	0,051	30	1,813	0,062	20	1,689	0,062	
45	1,640	0,054	35	1,751	0,072	40	1,833	0,082	35	1,710	0,083	
60	1,680	0,062	50	1,772	0,093	80	—	—	50	1,710	0,083	
105	—	—	60	1,792	0,113							
			70	1,812	0,133							
			80	1,875	0,186							
			90	1,936	0,247							
			130	—	—							

En faisant varier la densité anodique nous n'avons pas obtenu de valeurs plus élevées pour les potentiels.

L'alcool p-nitrobenzytique présente un potentiel beau-

¹⁾ Le mélange acétosulfurique ne fut pas le même dans tous les essais.

coup plus élevé que le p-nitrotoluène et ses autres produits d'oxydation, en suspension aqueuse comme en solution acétique.

Des essais identiques furent faits avec les alcools o- et m-nitrobenzyliques en solution dans l'acide acétique.

Force électromotrice de l'élément : $+ Pt | H_2 SO_4 | KCl | Hg_2 Cl_2 | Hg - :$

1,409

1,080

alcool m. nitrobenzylique			alcool o. nitrobenzylique		
Temps en min.	F. E. M.	Différence	Temps en min.	F. E. M.	Différence
0	1,409	0	0	1,080	—
10	1,419	0,010	10	1,105	0,025
20	1,439	0,030	25	1,121	0,041
80	—	—	90	—	—

Les potentiels sont peu élevés.

Une valeur élevée du potentiel n'est obtenue qu'avec l'alcool p-nitrobenzylique, ce qui circonscrit l'hypothèse des peroxydes à ce seul corps. La valeur obtenue en suspension aqueuse prouverait la formation d'un peroxyde de l'alcool p-nitrobenzylique, aucune autre cause ne pouvant expliquer ce phénomène.

Qu'en est-il dans tes essais en solution acétique ? Nous savons que dans l'oxydation du p-nitrotoluène il se forme de l'acétate de p-nitrobenzyle qui pourrait être cause de l'élévation du potentiel.

Nous avons mesuré le potentiel de l'anode de platine, dans une solution d'acétate de p-nitrobenzyle, dans l'acide acétique glacial, dans des conditions identiques à celles des cas précédents.

Force électromotrice de l'élément : $+ \text{Pt} | \text{H}_2 \text{SO}_4 | \text{K Cl} | \text{Hg}_2 \text{Cl}_2 | \text{Hg} - : 1,762.$

Temps en minutes	F. E. N.	Différence
0	1,762	0
10	1,803	0,041
20	1,844	0,082
30	1,885	0,123
45	1,906	0,144
60	1,926	0,164
75	1,947	0,184
100	1,988	0,226

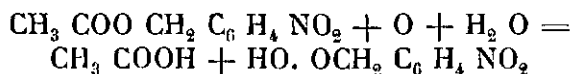
Nous avons obtenu une valeur à peu près égale à celle obtenue pour le potentiel de l'alcool p - nitrobenzylique.

Il semble au premier abord que l'acétate de p - nitrobenzyle, en corps indifférent, ne devrait pas susciter d'élévation de potentiel.

On peut expliquer ce phénomène par l'hypothèse de la formation d'un éther peroxydé :

$\text{CH}_3 \text{COO} \cdot \text{CH}_2 \text{C}_6 \text{H}_4 \text{NO}_2 + \text{O} = \text{CH}_3 \text{COOO} \cdot \text{CH}_2 \text{C}_6 \text{H}_4 \text{NO}_2$
 ainsi que *Baeyer*¹⁾ l'a prouvé en préparant l'éther éthylique du peracide téréphtalique qui se détruit par la chaleur en acide téréphtalique et hydroperoxyde de l'alcool éthylique.

Il nous semble plus naturel d'admettre que l'acétate subit simultanément une peroxydation et une saponification, ce qui expliquerait ce potentiel égal à celui de l'alcool même :



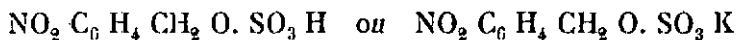
¹⁾ BAEYER, *B.* 34, 746 (1901).

La cause du maintien du stade alcool, pour le p-nitrotoluène n'est pas dûe exclusivement à la formation des résines à caractères phénoliques, dépolarisants énergiques, et à l'action protectrice de l'acide acétique glacial qui empêche l'acide azotique de détruire la substance organique, mais aussi à la formation de peroxydes. Si cette dernière hypothèse paraît possible, nous ne pouvons cependant lui donner un caractère de certitude.

Il en sera de même dans le cas de l'o- et du m-nitrotoluène, exception faite de la formation des peroxydes qui n'entrent pas en ligne de compte avec ces deux derniers isomères.

Nous avons constaté la formation de l'acide azotique dans les électrolyses des o-m-et p-nitrotoluènes. *Foerster*²⁾ a constaté son influence sur la valeur des potentiels. Par plusieurs mesures nous avons constaté que l'élévation de potentiel produite par l'adjonction de minimes quantités d'acide azotique n'empêche pas la formation de peroxydes, puisqu'en opérant dans les mêmes conditions que *Fichter* et *Uhl*²⁾ nous avons pu constater le saut brusque de la valeur du potentiel de la benzaldéhyde et ceci en présence d'acide azotique; son influence est donc nulle sur les mesures de potentiel.

Nous avons cherché à préparer de différentes façons le peroxyde ou l'hydroperoxyde de l'alcool p-nitrobenzylique par l'action de l'eau oxygénée de concentration variant de 3 à 100 % sur le chlorure de p-nitrobenzyle, l'alcool p-nitrobenzylique et l'ester-acide sulfonique de l'alcool p-nitrobenzylique, préparé par *Hontsch*, et son sel de potassium :



¹⁾ FOERSTER, *Elektrochemie wässriger Lösungen*, A. Barth, Leipzig 1915.

²⁾ Loc. cit.

*Hantsch*¹⁾ dans la formule qu'il en donne en fait un acide sulfonique avec le groupe SO_3H dans le noyau ; c'est une erreur puisque par la chaleur cet acide régénère immédiatement l'alcool p-nitrobenzylique, ce qui n'est possible que dans le cas d'un ester sulfonique. *Beilstein*²⁾ donne la formule exacte.

Nous avons préparé cet acide de la façon suivante :

1 gr. d'alcool p-nitrobenzylique est dissous dans $\frac{1}{2}$ cm^3 d'acide sulfurique conc. à 92%. Le mélange est chauffé au bain-marie pendant une heure à 50°-60°. Après refroidissement, la solution est diluée et neutralisée par du carbonate de barium à froid. On filtre le sulfate et évapore la solution à sec au bain-marie. La masse jaune obtenue est cristallisée dans l'eau. C'est le sel de barium de l'acide en question : $(\text{NO}_2 \text{C}_6 \text{H}_4 \text{CH}_2 \text{OSO}_3)_2 \text{Ba} \cdot 5 \text{H}_2 \text{O}$.

L'acide libre est obtenu en neutralisant exactement la solution du sel de barium et par évaporation à sec de la solution filtrée. La formation de l'hydroperoxyde n'est possible qu'avec l'alcool p-nitrobenzylique et l'eau oxygénée. Le peroxyde anhydre ne peut être préparé que par l'action de l'eau oxygénée sur un ester neutre ou acide.

Nous avons procédé à quelques essais suivant la méthode de *Baeyer et Villiger*³⁾ qui font agir l'eau oxygénée à 12% sur le sulfate de diéthyle en solution de potasse caustique à 50%.

L'eau oxygénée à 100% fut préparée suivant la méthode de *Ahrle*⁴⁾. En travaillant en solution neutre et en solution acide nous n'avons pas constaté de transformation de la substance originale ; en solution alcaline il se produit une énergique destruction de l'eau oxygénée, l'alcool p-

¹⁾ HANTSCH, *B.* 31, 184 (1898).

²⁾ BEILSTEIN, II, suppl., 643.

³⁾ BAEYER ET VILLIGER, *B.* 33, 3388 (1900), 34, 738 (1901).

⁴⁾ AHRLE, *J. f. prak. Chemie*, 79, 141 (1909).

nitrobenzylique et le chlorure de p-nitrobenzyle sont oxydés en acide paranitrobenzoïque. Nous n'avons pu isoler des corps à caractères explosifs. L'alcool p-nitrobenzylique est soluble dans l'eau oxygénée à 100 %, mais n'est pas attaqué par elle. Y a-t-il formation d'un hydroperoxyde décomposé instantanément? L'hypothèse est possible, mais n'a pu être confirmée. L'ester acide sulfonique et son sel de potassium sont aussi solubles dans l'eau oxygénée à 100 %, mais restent inattaquées dans la solution. En solution alcaline l'ester acide et son sel de potassium sont oxydés, avec agitation, en acide p-nitrobenzoïque. L'acétate de p-nitrobenzyle n'est pas attaquée par l'eau oxygénée.

CONCLUSIONS

1. L'oxydation électrochimique en solution acétique du p-nitrotoluène fournit l'alcool p-nitrobenzylique, l'aldéhyde et l'acide p-nitrobenzoïque, ces deux derniers en très mauvais rendement.

Il en est de même pour l'o-nitrotoluène; le rendement en alcool est plus faible.

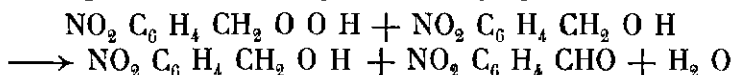
2. Dans le cas du métanitrotoluène, nous n'obtenons point d'alcool correspondant, mais l'aldéhyde m-nitrobenzoïque et un peu d'acide m-nitrobenzoïque.

3. L'attaque du p-nitrotoluène demande un potentiel élevé; nous obtenons d'abord l'alcool qui forme un peroxyde, hypothèse, nous le répétons, qui n'a pas le caractère d'une certitude, d'où nouvelle élévation automatique du potentiel, ce qui favorise l'attaque du p-nitrotoluène et de

l'alcool correspondant au noyau, d'où formation des résines à caractères phénoliques. Ces résines jouent le rôle de correctif à l'élévation du potentiel, parce qu'elles sont un dépolarisant énergique; elle sont le premier stade de la destruction complète.

4. Le peroxyde formé peut réagir avec un excès d'alcool para en donnant l'aldéhyde p-nitrobenzoïque et en régénérant une partie de l'alcool p-nitrobenzylique.

L'aldéhyde sera oxydée en acide p-nitrobenzoïque, ce qui explique pourquoi on obtient un bon rendement en acide à partir de l'alcool p-nitrobenzylique.



5. Si l'on part du p-nitrotoluène, l'alcool correspondant n'est formé qu'en quantité minime et le peroxyde se trouve en quantité suffisante pour influencer le potentiel qui favorise l'attaque du noyau, la formation des goudrons et par là même explique pourquoi nous ne pouvons obtenir l'acide p-nitrobenzoïque qu'en très faible quantité.

6. L'acétate de p-nitrobenzyle formé ne protège que la partie de l'alcool qui se trouve à la fin de l'électrolyse sous forme d'acétate.

7. Dès que le noyau est attaqué, il y a formation d'acide azotique libre qui favorise en solution aqueuse la destruction totale; en solution acétique son influence est minime.

8. L'acide acétique glacial a donc une double influence: comme dissolvant il protège la substance en solution et annule l'effet de l'acide azotique.

9. L'alcool o-nitrobenzylique est protégé contre l'oxydation par son groupe nitro et par la formation de résines plus facilement oxydables ce qui empêche la formation en quantité normale d'acide correspondant.

10. L'influence du groupe nitro dans le m-nitrotoluène est nulle; d'où son analogie avec le toluène.

