

identiques au nitro-5-trichloro-1,2,4-benzène préparé d'après *Gunther & Blinn*¹⁾ à partir d'un échantillon de trichloro-1,2,4-benzène authentique (F. des deux échantillons et de leur mélange: 55—57°).

Dinitrotrichlorobenzène: on chauffe 1 h. à reflux 29 mg de nitrotrichlorobenzène obtenu précédemment, avec 0,2 cm³ d'acide nitrique $d = 1,52$ et 0,2 cm³ d'acide sulfurique conc. Par dilution avec de la glace, il précipite 31 mg d'un produit jaune clair F. 97—100°. Le dérivé dinitré est recristallisé dans l'éthanol, F. 102—103° comme le dinitro-3,5-trichloro-1,2,4-benzène¹⁾; il en est de même pour le mélange des deux substances.

Nous exprimons à M. le Professeur *H. Goldstein* notre vive reconnaissance pour l'intérêt bienveillant qu'il nous a témoigné au cours de nos recherches.

RÉSUMÉ.

Un nouvel hexachlorocyclohexane et un nouvel heptachlorocyclohexane ont été isolés par chromatographie des produits de chloration du tétrachloro-1,2,4,5-cyclohexane de F. 173—174°.

Lausanne, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.

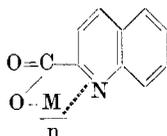
49. Étude analytique de l'acide quinaldique I²⁾

par **Paul-E. Wenger, Denys Monnier et Liliane Epars.**

(22 XII 51)

Ray et ses collaborateurs furent les premiers à étudier cet acide, en tant que réactif analytique³⁾.

Assez soluble dans l'eau, il cristallise avec deux molécules de celle-ci, qui sont éliminées par chauffage à 100°. Il se décarboxyle facilement et possède un caractère amphotère. L'acide quinaldique donne, avec certains métaux lourds, des précipités cristallins auxquels on attribue la formule suivante⁴⁾:



¹⁾ *Am. Soc.* **69**, 1215 (1947).

²⁾ Première communication; la communication II suivra dans un prochain fascicule.

³⁾ *Ray & Gupta*, *Mikroch.* **17**, 14 (1935); *Ray & Sarkar*, *Mikroch.* **27**, 64—66 (1939); *Ray & Bose*, *Mikroch.* **17**, 11—13 (1935); **18**, 89—91 (1935); *Z. Anal. Ch.* **95**, 400 (1935); *Ray & Majundar*, *Z. Anal. Ch.* **100**, 324 (1935); *Ray & Dutt*, *Z. Anal. Ch.* **115**, 265 (1939); *Flagg & Clure*, *Am. Soc.* **65**, 2346 (1943); *Flagg & Vanas*, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **18**, 436 (1946); *J. Flagg*, *Organic Reagents*, 247—255 (éd. 1948). — *Zan'ko & Butenko*, *Khim. Referat Zhur.* **2**, No. 3, 73 (1939).

⁴⁾ *Majunder*, *Analyst* **68**, 242 (1943); *Shennan*, *Analyst* **64**, 14 (1939); *Dutt*, *J. Indian Chem. Soc.* **14**, 572 (1937); *Cambi & Cagnasso*, *G.* **63**, 767 (1933).

La précipitation la plus complète est réalisée avec le cuivre (II), le zinc, le cadmium, dont les produits de solubilité augmentent du cuivre au cadmium.

Dans ce travail, nous désignerons l'acide quinaldique non dissocié par QH, l'anion quinaldique par Q⁻, les concentrations par des parenthèses () et les activités par le signe ||.

Potentiométrie des solutions acides et basiques de l'acide quinaldique.

Dans cette communication, nous nous proposons d'étudier les propriétés acides et basiques de l'acide quinaldique, et d'en déterminer la ou les constantes de dissociation. Comme nous travaillons en solutions assez concentrées, nous remplacerons les concentrations par les activités, chaque fois que ce sera nécessaire. La littérature prévoit deux constantes, données par les expressions:

$$\begin{array}{l} \text{Q}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{QH} \\ \text{pH} = \text{pK}_1 + \log \frac{(\text{QH})}{f_{\text{Q}^-}(\text{Q}^-)} \end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{l} \text{QH} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{QH}_2^+ \\ \text{pH} = \text{pK}_2 - \log \frac{(\text{QH})}{f_{\text{QH}_2^+}(\text{QH}_2^+)} \end{array}$$

(1) (2)

Partie expérimentale.

A. Dosage des solutions basiques de l'acide quinaldique par l'acide chlorhydrique.

Appareillage et produits de départ. Nous avons utilisé pour ce dosage le pH-mètre Métrohm 150 E et l'acide quinaldique «Merck».

Conditions de l'analyse. Nous neutralisons les solutions basiques de l'acide quinaldique par l'acide chlorhydrique, en contrôlant le pH au moyen d'une électrode de verre Beckman ou Métrohm, suivant le pH, et d'une électrode de référence au calomel saturé.

Solutions utilisées: HCl 0,1-m.; NaOH 0,1-m.; acide quinaldique 0,1-m.

La solution de départ est composée de 5 cm³ sol. QH 0,1-m.; 10 cm³ sol. NaOH. 0,1-m. Volume total initial de 15 cm³ titrés par HCl 0,1-m.

La concentration initiale de l'acide quinaldique est donc m/30.

Le dosage s'effectue à 20°.

Remarques concernant le tableau de la p. suivante.

Le secteur A—B correspond à la neutralisation de la soude en excès.

Le point d'inflexion B est déterminé par la fin de la neutralisation de la soude en excès. Nous constatons que ce point se situe après l'addition de 4,95 cm³ d'HCl 0,1-m. Il y a donc 5,05 cm³ de NaOH 0,1-m. qui ont réagi avec l'acide quinaldique, c'est-à-dire une molécule de NaOH pour une molécule de QH.

Le secteur B—C correspond à la libération de l'acide quinaldique.

Au point M, la quantité d'acide quinaldique libérée est égale à la quantité de quinaldate de sodium qui reste en solution: on observe un effet tampon. Remarquons encore, que, dans cette région, se produit un très petit saut E, reproductible mais non expliqué.

Le point d'inflexion C correspond à la libération totale de l'acide quinaldique, le pH acide de la solution étant dû alors à ce dernier.

Secteur C—D: l'acide quinaldique est un corps amphotère, capable de former des sels en présence d'acides et de bases. Il est donc logique d'admettre que l'acide chlorhydrique ajouté va réagir pour former le chlorhydrate. Or, si nous calculons le pH dû à l'acide chlorhydrique ajouté depuis le point C, nous constatons qu'il est égal au pH mesuré. On peut donc supposer que le corps formé se comporte comme un acide fort



Courbe potentiométrique.

Dosage d'une solution basique d'acide quinaldique par l'acide chlorhydrique.

pH = y	HCl cm ³ N/10 = x	ΔpH = Δy	$\Delta \text{ cm}^3$ = Δx	$\frac{\Delta y}{\Delta x} = y'$	$\Delta y'$	Secteurs	Electrodes
12,55	0					A	Beckman
12,30	3						
11,60	4						
9,60	4,8						
		0,5	0,1	5			
9,10	4,9				3		
		0,8	0,1	8		B	
8,30	5						
		0,5	0,1	5	3		
7,80	5,1						
7,30	5,25						
6,05	6						
5,15	7						
4,70	8					M	
4,55	8,25						
4,30	8,5						
4,15	8,75					E	
4,10	9						
3,80	9,50						
		0,22	0,25	0,88			
3,58	9,75				0,52		
		0,35	0,25	1,40		C	
3,23	10				0,36		
		0,26	0,25	1,04			
2,97	10,25						
2,50	11						
2,20	12						
1,90	14						
1,80	16						
1,70	18						
1,65	20					D	

Recherche des coordonnées des points d'inflexion et du point milieu. L'équation de la courbe, obtenue en portant les variations de pH en ordonnées (y) et le nombre de cm³ de réactif en abscisses (x), n'étant pas connue, il faut, pour trouver les coordonnées des points d'inflexion, calculer la dérivée en ces points à l'aide de quatre points voisins.

Nous obtenons pour les coordonnées des points d'inflexion B, C et du point milieu M les valeurs suivantes:

	B pratique	B théorique	C pratique	C théorique	M pratique	M théorique
x ₀ (cm ³)	4,95	5	9,95	10	7,45	7,5
y ₀ (pH)	8,70	8,66	3,31	3,31	4,82	4,85

Calcul de la constante de dissociation de l'acide quinaldique. Nous calculerons la constante aux points B, C et M. Nous appliquons la formule de Brønsted dans laquelle nous remplaçons, quand c'est nécessaire, les concentrations par les activités.

En réalité, les mesures faites au moyen du pH-mètre nous donnent directement l'activité des ions H^+ et non pas leur concentration; cependant les calculs que nous avons faits, montrent que l'erreur est négligeable.

On peut donc écrire:

$$|H^+| = K_a \cdot \frac{C_a - (H^+) + (OH^-)}{f_Q \cdot C_b + (H^+) - (OH^-)} \quad (3)$$

où f_Q est le coefficient d'activité de l'acide dissocié.

Les coefficients d'activité sont calculés à l'aide de la formule de Debye & Hückel.

Calcul des erreurs. La principale cause d'erreur, commune aux trois points, est due à la mesure des pH. La précision obtenue avec l'appareil utilisé est de $\pm 0,02$ pH. Au point B, vient s'ajouter une erreur provoquée par le changement d'électrode, qui coïncide avec le point d'inflexion. Si nous tenons compte de ces erreurs dans nos calculs, nous constatons qu'elles peuvent provoquer des variations de la constante K_a égales à:

$$\pm 0,2 \cdot 10^{-5} \text{ au point B; } \pm 0,09 \cdot 10^{-5} \text{ au point C; } \pm 0,04 \cdot 10^{-5} \text{ au point M}$$

Les valeurs tirées du tableau I introduites dans la formule de Brønsted rappelée ci-dessus, nous donnent pour la constante K_a de l'acide quinaldique les valeurs suivantes:

	Valeurs moyennes	Valeurs extrêmes
K_a au point B . . .	$1,15 \cdot 10^{-5}$	$1,35 \cdot 10^{-5} - 0,95 \cdot 10^{-5}$
K_a au point C . . .	$1,02 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-5} - 0,93 \cdot 10^{-5}$
K_a au point M . . .	$1,21 \cdot 10^{-5}$	$1,25 \cdot 10^{-5} - 1,17 \cdot 10^{-5}$

B. Dosage des solutions acides de l'acide quinaldique par la soude.

Comme contrôle de notre méthode, nous avons effectué le titrage par la soude, d'une solution chlorhydrique d'acide quinaldique.

La constante K_a calculée au moyen de la formule (3) et des valeurs obtenues au cours du dosage, est égale à:

	Valeurs moyennes	Valeurs extrêmes
K_a au point B . . .	$1,93 \cdot 10^{-5}$	$2,13 \cdot 10^{-5} - 1,73 \cdot 10^{-5}$
K_a au point C . . .	$1,25 \cdot 10^{-5}$	$1,34 \cdot 10^{-5} - 1,16 \cdot 10^{-5}$
K_a au point M . . .	$1,13 \cdot 10^{-5}$	$1,17 \cdot 10^{-5} - 1,09 \cdot 10^{-5}$

Conclusions.

Nous constatons que le calcul de la constante est moins précis au point B qu'au point C, et que les meilleurs résultats sont obtenus au point M; car en ce point, le rapport $\Delta pH / \Delta cm^3$ tend vers 0, alors qu'au point B, pour un même Δcm^3 , ΔpH vaut 1 à 2 pH, ce qui représente une cause d'erreur considérable, vu l'influence du pH sur la valeur de la constante.

Au point B, une erreur plus importante encore est due au changement de l'électrode de verre (0—9 pH) contre une autre électrode de verre *Beckman* (9—14 pH), changement qui a lieu au pH 9, c'est-à-dire dans la ligne du point d'inflexion B. Ceci permet d'expliquer la médiocrité des résultats obtenus au point B.

Cependant, nous estimons que la différence entre les valeurs de la constante aux points B et M n'est pas suffisante pour nous permettre d'admettre à priori l'existence de deux constantes de dissociation ce qui laisserait supposer que l'acide quinaldique possède deux formes tautomères. Il est donc probable que l'acide quinaldique n'a qu'une constante de dissociation, dont la valeur moyenne est égale à:

$$K_a = 1,1 \cdot 10^{-5}.$$

Cette valeur se rapproche de celle donnée par *Ostwald* et qui est égale à $1,2 \cdot 10^{-5}$.

RÉSUMÉ.

Etude pH-métrique de l'acide quinaldique. Détermination de la constante du couple acide/base (QH/Q^{-1}), $K_a = 1,2 \cdot 10^{-5}$.

Il n'a pas été trouvé d'autre couple. Le chlorhydrate serait donc un acide fort.

Genève, Laboratoire de Chimie Analytique et de Microchimie de l'Université.

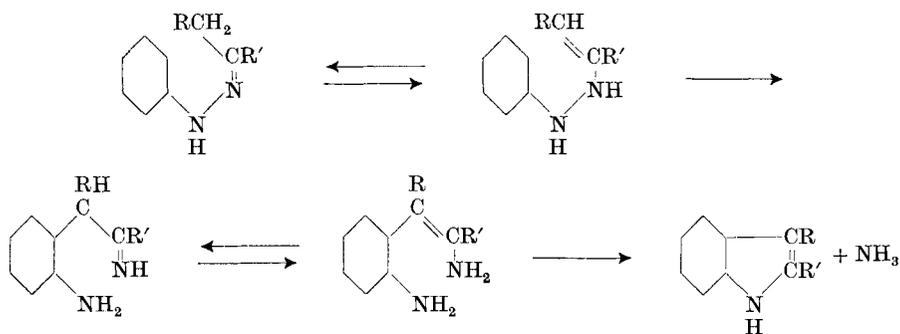
50. Reaktionen mit ^{15}N .

III. Zum Mechanismus der *Fischer'schen* Indolsynthese

von *Klaus Clusius* und *Hermann Rolf Weisser*.

(22. XII. 51.)

1. Zur Erklärung der eigenartigen Synthese von Indolderivaten aus Phenylhydrazonen nach *E. Fischer* nimmt man jetzt gewöhnlich den von *R. Robinson*¹⁾ vorgeschlagenen Reaktionsverlauf an:



¹⁾ *R. Robinson*, *Soc.* **113**, 639 (1918); **125**, 827 (1924).