



Thèse

1888

Open Access

This version of the publication is provided by the author(s) and made available in accordance with the copyright holder(s).

Recherches sur quelques dérivés de l'acide naphtoyl-o-benzoïque et de la
naphthantraquinone

Montfort, Joseph Maurice

How to cite

MONTFORT, Joseph Maurice. Recherches sur quelques dérivés de l'acide naphtoyl-o-benzoïque et de la naphthantraquinone. Doctoral Thesis, 1888. doi: 10.13097/archive-ouverte/unige:26637

This publication URL: <https://archive-ouverte.unige.ch/unige:26637>

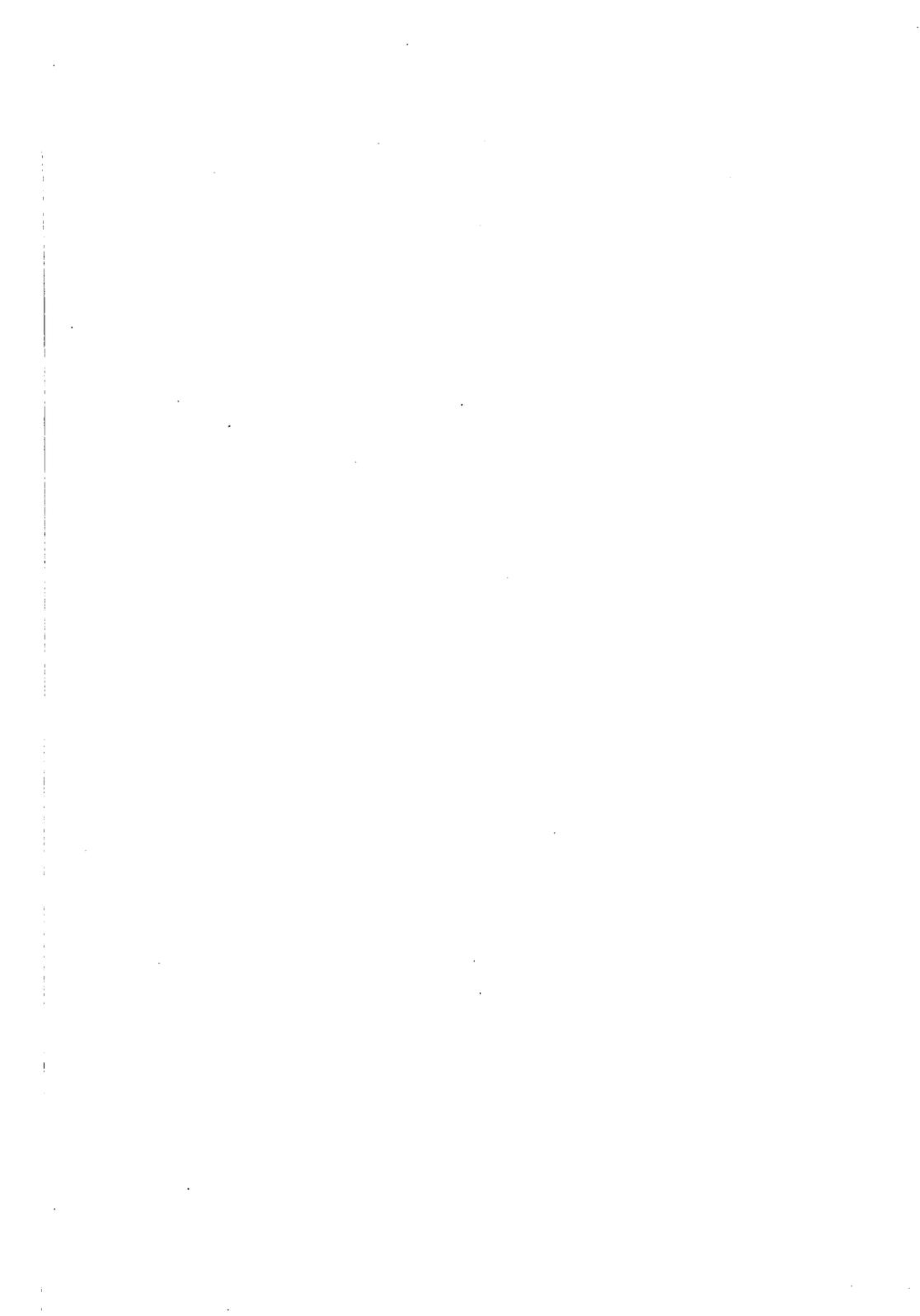
Publication DOI: [10.13097/archive-ouverte/unige:26637](https://doi.org/10.13097/archive-ouverte/unige:26637)

RECHERCHES SUR QUELQUES DÉRIVÉS DE L'ACIDE

NAPHTOYL-O-BENZOÏQUE

ET DE LA

NAPHTANTHRAQUINONE



RECHERCHES SUR QUELQUES DÉRIVÉS
DE L'ACIDE
NAPHTOYL-O-BENZOÏQUE

ET DE LA

NAPHTANTHRAQUINONE

DISSERTATION

présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Genève

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS-SCIENCES

PAR

J. MONTFORT

GENÈVE

IMPRIMERIE TAPONNIER ET STUDER, ROUTE DE CAROUGE

—
1888

*La Faculté des Sciences autorise l'impression de
la présente Thèse, sans exprimer d'opinion sur les
propositions qui y sont renfermées.*

Le Doyen de la Faculté :
(Signé) G. OLTRAMARE.

Genève, le 24 Avril 1888.

A MON PÈRE

Témoignage de reconnaissance.

RECHERCHES SUR QUELQUES DÉRIVÉS DE L'ACIDE

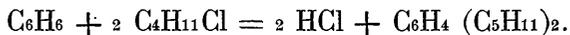
NAPHTOYL-O-BENZOÏQUE

ET DE LA

NAPHTANTHRAQUINONE

Friedel et Crafts découvrirent, en 1874, la réaction qui porte leur nom et qui se base sur l'action du chlorure d'aluminium sur les hydrocarbures de la série aromatique et sur quelques-uns de leurs dérivés.

Ils traitèrent le chlorure d'aluminium avec le chlorure d'amyle et obtinrent à côté d'un abondant dégagement d'acide chlorhydrique des homologues supérieurs de l'amylène. En ajoutant au chlorure d'amyle du benzol on obtient le diamylbenzol. Le chlore du chlorure d'amylène s'unit à un hydrogène de la benzine et forme de l'acide chlorhydrique tandis que les trois noyaux benzéniques s'ajoutent.

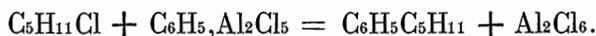


Ce fut la première application de cette synthèse générale qui devait donner de si féconds résultats.

Friedel et Crafts admettent que le chlorure d'aluminium agit d'abord sur l'hydrocarbure en formant un composé organo-métallique.



Ce composé agit alors sur le chlorure organique.



Friedel et Crafts ¹ ont préparé ainsi à l'aide du benzol et de ses homologues et de l'anhydride phtalique l'acide benzoyl-o-benzoïque ; de même que l'acide paratoluylo-benzoïque et l'acide duroylo-benzoïque. Dans ces deux derniers cas il ne se forme qu'un seul isomère ; d'après eux ce fait serait général : *il ne se formerait par l'action du chlorure d'aluminium qu'un seul des isomères possibles*. On verra plus loin que cela a aussi lieu avec l'acide naphtoylo-benzoïque.

D'après cette méthode générale, Ador et Crafts ² préparèrent l'acide naphtoylo-benzoïque en traitant la naphtaline et l'anhydride phtalique par le chlorure d'aluminium.

Ils firent agir sur cinq parties de naphtaline deux parties d'anhydride phtalique, en ajoutant peu à peu 2,5 parties de chlorure. L'acide est extrait du produit de la réaction par la soude et précipité de la solution sodique par l'acide chlorhydrique. Après des cristallisations répétées, ils obtinrent de 200 gr. d'anhydride 2 gr. d'acide pur.

1. Bull. soc. chim. 35, 305.

2. Bull. soc. chim. 34, 531.

D'après les conseils de M. le professeur Græbe, j'ai recherché d'abord s'il y aurait moyen d'améliorer le rendement de cette réaction pour obtenir de plus grandes quantités d'acide.

Dans ce but j'ai fait différents essais et je suis arrivé à la méthode suivante qui donne un rendement bien meilleur quoique loin encore d'être quantitatif.

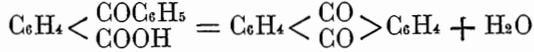
On dissout 300 gr. de naphthaline dans un demi-litre de sulfure de carbone, on ajoute 50 gr. d'anhydride phtalique finement pulvérisé, puis, peu à peu, 40 gr. de chlorure d'aluminium. Le ballon contenant le mélange est mis en communication avec un réfrigérant droit et celui-ci avec un flacon d'eau qui absorbe l'acide chlorhydrique.

Au commencement la réaction marche à froid peu à peu ; à mesure que l'on ajoute le chlorure, on chauffe au bain-marie à la fin jusqu'à l'ébullition du sulfure de carbone. Au bout de deux heures la réaction est terminée. Le résidu, après distillation du sulfure de carbone, est traité par l'eau bouillante pour enlever l'anhydride phtalique non attaqué, puis on dissout dans la soude, filtre et précipite par l'acide chlorhydrique. Les premières précipitations donnent un produit noirâtre, visqueux, qui, dissout de nouveau et reprécipité, devient pur.

J'ai obtenu ainsi jusqu'à 50 gr. d'acide de 50 gr. d'anhydride phtalique au lieu de 143 gr. que la théorie indique.

L'acide ainsi obtenu fond à 172°-173°. Ador et Crafts indiquent 173°,5°.

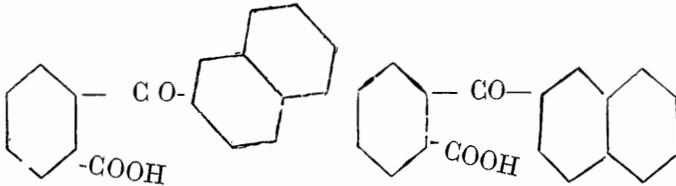
En partant de l'acide benzoyl-o-benzoïque, Behr et van Dorp ¹ obtinrent par l'action du pentoxyde de phosphore l'antraquinone.



Liebemann ² obtint l'antraquinone du même acide en employant l'acide sulfurique comme deshydratant; von Pechmann ³ l'orthobromantraquinone de l'acide orthobrombenzoylbenzoïque et Rée ⁴ l'orthochlorantraquinone de l'acide orthochlorbenzoylbenzoïque.

Il était donc à prévoir que l'acide naphtoyl-o-benzoïque donnerait par une condensation semblable un homologue supérieur de l'antraquinone.

La théorie fait prévoir deux acides naphtoyl-o-benzoïque isomères



et, par conséquent, aussi deux quinones isomères.

Il fallait donc d'abord décider entre ces deux positions.

-
1. Berl. Ber. 7, 578.
 2. Berl. Ber. 7, 805.
 3. Berl. Ber. 12, 2126.
 4. Dissertation, Bern, 1886.

**Action de la potasse caustique sur l'acide
naphtoyl-o-benzoïque.**

Dans le but de décider entre les deux positions ci-dessus du groupe naphtalique par rapport au groupe benzoïque, j'ai fondu l'acide avec de la soude et de la potasse caustique.

Si l'acide avait la position $\beta\beta$, il devait se former de l'acide benzoïque et de l'acide β -naphtoïque, dans le cas de la position $\alpha\beta$ de l'acide benzoïque et l'acide α naphtoïque.

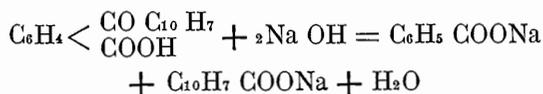
Or, les deux acides naphtoïques sont connus et bien caractérisés.

Il est vrai qu'il faut toujours, dans le cas de la fusion avec les alcalis, tenir compte des transpositions moléculaires possibles : ainsi les trois acides monobromsulfoniques du benzol donnent par la fusion sodique un seul phénol, la résorcine ; l'acide salicylique, l'acide paraoxybenzoïque. Dans la série de l'antracène des faits semblables sont aussi connus, mais ils sont plus rares que dans la série du benzol.

Du reste, par analogie avec les autres produits que donne la naphthaline condensée avec des groupes d'après la méthode de Friedel et Crafts, il était probable que ce serait l'acide $\alpha\beta$ qui se formerait, et c'est en effet ce que prouve la fusion potassique ; par conséquent, nous devons admettre la formule I ci-dessus que Elbs indique déjà comme probable.

1,5 gr. d'acide fut fondu avec 4 gr. d'alcali, une

fois de la soude, une fois de la potasse. Le mélange fut chauffé pendant dix minutes à 280°-300° dans un creuset d'argent ; les produits devaient se former d'après l'équation suivante :



Le produit de la fusion forme une masse grisâtre qui se dissout dans beaucoup d'eau ; traitée ensuite par l'acide chlorhydrique et chauffée à l'ébullition, puis filtrée, la solution laisse reposer par refroidissement les cristaux caractéristiques de l'acide benzoïque. Point de fusion : 120°. Ce qui reste sur le filtre, dissous dans l'alcool chaud, donne par cristallisation des aiguilles fondant à 161° et donnant toutes les réactions de l'acide α naphotique. Le sel de calcium cristallise avec deux molécules d'eau.

Réduction de l'acide naphtoyl-o-benzoïque en acide naphtyl-o-benzoïque.

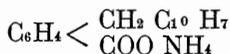
L'acide naphtoyl-o-benzoïque étant un acide kétonique, il devait par la réduction donner un acide où l'oxygène du groupe CO serait remplacé par 2 hydrogènes.

2 gr. d'acide furent chauffés en tube scellé avec 0,5 gr. de phosphore rouge et 1,5 gr. d'acide iodhy-

drique concentré pendant trois heures à 180°. Après le refroidissement, le tube est rempli de très petits cristaux blancs, on constate une forte pression. Le contenu du tube fut d'abord traité avec de l'eau froide pour enlever l'acide iodhydrique, puis dissous dans la soude faible. Par la précipitation avec l'acide chlorhydrique on obtient l'acide impur ; il se dépose au fond du vase sous forme d'un liquide épais que l'on dissout dans l'alcool et précipite par l'eau. Après deux cristallisations dans l'alcool faible on obtient de petites aiguilles blanches fondant à 142°. Le corps est soluble dans l'alcool, l'éther, l'acétone, presque insoluble dans l'eau froide, un peu dans l'eau chaude.

	Calculé pour	Trouvé	
	$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CH}_2 \text{ C}_{10}\text{H}_7 \\ \text{COOH} \end{array}$	I	II
C	82,44	82,30	82,27
H	5,34	5,21	4,94

Sel d'ammoniaque.



Il se forme facilement en dissolvant l'acide dans l'ammoniaque étendue. Facilement soluble dans l'eau, il cristallise d'une solution chaude concentrée en prismes.

Sel d'argent.

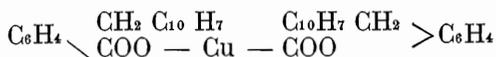


S'obtient en traitant le sel d'ammoniaque par le nitrate d'argent. Presque insoluble dans l'eau.

0,238 gr. de sel donnèrent 0,069 gr. d'argent.

Calculé.	Trouvé.
29,27 % Ag	28,99

Sel de cuivre.



Obtenu par précipitation d'une solution chaude du sel de soude par le sulfate de cuivre.

Presque insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante, il en cristallise avec deux molécules d'eau.

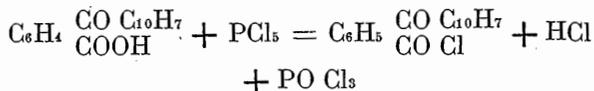
0,3825 gr. de sel donnent, chauffé à 120° pendant une heure, 0,3610 gr. de sel ainsi 0,0215 gr. d'eau.

	Calculé.	Trouvé.
2H ₂ O	5,63	5,62
Cu	10,84	10,60

Chlorure de l'acide naphtoyl-o-benzoïque.

Dans le but de préparer le chlorure, j'ai chauffé pendant cinq heures l'acide avec un léger excès de

pentachlorure de phosphore et un peu d'oxychlorure.



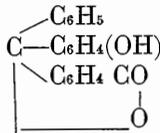
En ouvrant le tube, on constate une forte pression et un abondant dégagement d'acide chlorhydrique. Le contenu est liquide avec des cristaux ; il fut traité d'abord par l'eau pour enlever l'acide chlorhydrique, puis dissous dans le benzol qui, par évaporation, laisse une masse cristalline jaune-rougeâtre. Malgré des cristallisations répétées, on ne peut pas obtenir un point de fusion constant, il varie entre 130 et 134°.

Calculé pour		Trouvé.		
C_6H_4	$\begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{CO Cl} \end{array} \text{C}_{10}\text{H}_7$	I	II	III
C	73,34	74,02	73,69	—
H	3,73	3,61	3,64	—
Cl	12,05	—	—	12,22

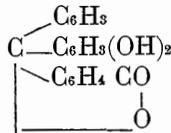
La substance est facilement soluble dans le benzol, le toluol, le chloroforme ; difficilement dans l'éther et l'alcool. On peut la sublimer sans altération notable. L'eau ne l'attaque pas, de même que les alcalis étendus à froid. A chaud avec les alcalis, elle régénère l'acide.

Produits de condensation de l'acide naphtoyl-o-benzoïque avec les phénols.

D'après les recherches de von Pechmann ¹, l'acide benzoyl-o-benzoïque possède la propriété de se condenser avec les phénols mono, di et trihydroxylés (pour les premiers en présence d'agents deshydratants) en formant des corps qui ont été reconnus par lui comme des homologues de la phénolphtaléine. Avec le phénol il a obtenu la monoxydiphénylphtaléine.



avec la résorcine la benzolrésorcinphtaléine



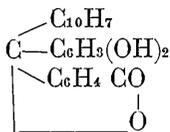
L'acide naphtoyl-o-benzoïque possédant la même constitution que l'acide de v. Pechmann, il était à prévoir que l'on obtiendrait des corps semblables.

1. Berl. Ber. 13, 1680.

Naphtolrésorcinephtaléine

ou

Dioxydiphénylnaphtylphtaléine.



J'ai chauffé 1 partie de résorcine avec 2 parties d'acide naphtoylorthobenzoïque pendant 1 heure à 195°-200°. La masse fond d'abord, puis devient de nouveau solide, on arrête alors de chauffer. On lave à l'eau chaude pour enlever le surplus de résorcine, puis on dissout dans l'alcool et ajoute de l'ammoniaque; la solution alcaline présente alors une fluorescence jaune-vert. Si l'on chasse maintenant l'ammoniaque par l'ébullition en ajoutant peu à peu de l'eau, la phtaléine se précipite sous forme d'une poudre cristalline jaune clair. Par des cristallisations répétées dans l'alcool on l'obtient pure en poudre jaune fondant à 218°.

Von Pechmann décrit une combinaison de sa phtaléine avec le chloroforme, je n'ai pas pu obtenir de corps semblable.

La phtaléine ainsi obtenue est soluble dans l'alcool, le chloroforme, l'éther. Dans l'acide sulfurique, elle se dissout sans altération à froid avec une couleur rouge foncé; en chauffant, la couleur passe au brun et précipitée par l'eau, on obtient de la naphthantraquinone. Dans les alcalis, elle se dissout sans alté-

La quantité calculée de brome dissoute dans l'acide acétique glacial réagit sur la phtaléine en donnant le dérivé désubstitué.

En prenant un léger excès de brome, les cristaux en retiennent un peu et sont alors colorés en rose.

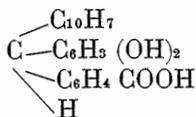
Ce n'est qu'après beaucoup de cristallisations qu'on les obtient incolores. Le corps cristallise en beaux prismes du système rhomboïdal oblique. Point de fusion : 233°.

En prenant un grand excès de brome, celui-ci agit de manière à détruire la molécule, il se forme de la tribromrésorcine et de l'acide naphtoyl-o-benzoïque.

	Calculé.	Trouvé.
Br.	30,41	80,58

Réduction de la phtaléine.

La phtaléine traitée en solution alcaline par la poudre de zinc donne l'acide dioxydiphénylnaphtyl-méthancarbone.



On traite une partie de phtaléine avec un léger excès de zinc en poudre, la substance se dissout peu à peu ; quand tout est en solution, on précipite le zinc et extrait l'acide par l'éther ou le benzol.

Fond vers 180° avec décomposition. Dans l'acide sulfurique concentré, il se dissout avec une magni-

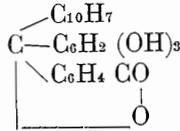
fique couleur verte, la matière colorante est soluble dans l'éther avec fluorescence.

	Calculé pour	Trouvé.	
	C ₂₄ H ₁₈ O ₄	I	II
C	77,83	78,03	77,66
H	5,86	4,75	4,62

Naphtolpyrogallolphtaléine

ou

Trioxydiphénylnaphtylphtaléine.



Préparée exactement de la même manière que son homologue dihydroxylé, elle présente des propriétés semblables. Par la réduction on obtient un acide très instable qui n'a pas pu être obtenu cristallisé. Point de fusion : 238°.

Dans la synthèse de l'acide naphtoyl-o-benzoïque j'avais remarqué que le produit de condensation n'était pas complètement soluble dans les alcalis. Ador et Crafts ¹ avaient soumis les produits insolubles dans les alcalis, après en avoir enlevé la naphthaline à la distillation et obtenu ainsi un hydrocarbure fondant à 181°-186°. Ils croient que ce serait un produit de condensation de la formule C₁₈H₁₂. Comme je possédais une certaine quantité de résidus insolu-

bles dans les alcalis, j'ai répété l'expérience et obtenu de même un hydrocarbure $C_{18} H_{12}$ fondant à 190° - 192° et en plus, si l'on pousse la distillation jusqu'à carbonisation de la masse, une grande quantité de produit passant au-dessus de 300° et formant une masse verdâtre de laquelle on ne peut rien isoler. Elle est soluble avec une forte fluorescence dans les hydrocarbures supérieurs.

Dérivés de la naphthantraquinone.

*Naphtanthaquinone*¹.

20 gr. d'acide naphthoyl-o-benzoïque furent chauffés pendant quelques minutes avec 150 gr. d'acide sulfurique concentré à 140° , la masse se colore en rouge brun et devient épaisse. Si l'on verse maintenant l'acide sulfurique dans un excès d'eau, il se précipite des flocons jaune-brun de la quinone, mais il est à peu près impossible de les séparer du liquide par filtration. Il vaut mieux laisser l'acide sulfurique pendant vingt-quatre heures dans un endroit humide, il attire peu à peu de l'eau et la quinone se sépare en masses brunâtres qu'il est très facile de laver.

Le rendement est bon, on obtient en moyenne

1. Au moment où j'ai préparé la naphthantraquinone pour la première fois, la publication de M. Elbs y relative (B. B., 19, 2209) n'avait pas encore paru. Je publie ici ce que j'avais trouvé à ce moment-là, les chiffres et propriétés s'accordent, du reste, bien avec ceux de M. Elbs.

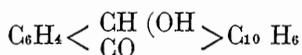
Qu'il me soit permis ici de remercier M. Elbs qui a bien voulu me laisser continuer seul ce travail.

50 % de la quantité théorique; si l'on chauffe moins longtemps on peut obtenir jusqu'à 65 % de quinone, mais qui est alors mélangée d'acide non attaqué.

Dans les eaux de lavage il se trouve toujours un peu de l'acide monosulfonique de la naphthantraquinone.

Le point de fusion observé par moi est 169°; Elbs indique 167,5°.

La quinone se dissout facilement dans l'acide sulfurique à froid, à chaud il se forme des acides mono et disulfonique. Avec le zinc en poudre et la soude, elle se dissout en colorant le mélange en rouge, exactement comme le fait l'anthraquinone; il est donc probable que la réaction qui a lieu est aussi la même, il se formerait donc un naphthantranol



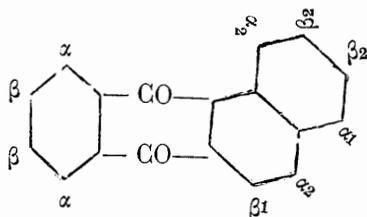
La solution alcaline filtrée du zinc et exposée à l'air laisse déposer au bout de peu de temps de la naphthantraquinone.

Je n'ai pas isolé ce produit.

L'analyse de la naphthantraquinone m'a donné les résultats suivants :

	Calculé pour	Trouvé.	
	$\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_2$	I	II
C	83,72	83,57	83,79
H	3,87	4,23	3,95

D'après son mode de formation, la naphthantraquinone doit avoir la constitution suivante :



Il y aurait donc 6 dérivés monosubstitués possibles et des nombres correspondants pour les dérivés di et trisubstitués.

Il est probable que les atomes des substitutions entrent d'abord dans le noyau benzenique ; pour le prouver d'une manière certaine, il faut oxyder les dérivés substitués de la naphthantraquinone, méthode qui ne m'a donné que de mauvais résultats ou bien encore répéter la synthèse de la quinone en partant d'acides naphtoyl-o-benzoïques substitués et comparer les corps ainsi obtenus avec ceux que l'on obtient par substitution directe dans la quinone. Je compte reprendre ceci.

Mononitronaphthantraquinone.



1 partie de quinone fut traitée avec 10 parties d'acide nitrique concentré à chaud pendant quelques minutes. La solution acide donne avec le double de son volume d'eau un précipité floconneux jaune qui se dépose très facilement.

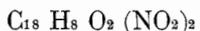
Il est facilement soluble dans l'alcool chaud, dans le benzol, l'acétone. Cristallisé dans le benzol, il

forme de petites aiguilles qui fondent à 218°. Les cristaux sont très électriques, de même du reste que presque tous les dérivés de la naphtanthraquinone.

Traité par l'acide sulfurique à froid, il se dissout en donnant une solution jaune rougeâtre, qui avec l'eau, laisse déposer la quinone non attaquée; si l'on chauffe la solution, il se dégage de l'anhydride sulfurique, la masse devient visqueuse en passant au brun-noir, et par précipitation avec l'eau, on obtient un corps rouge soluble dans l'alcool. La quantité obtenue était trop petite pour en faire l'analyse.

	Calculé pour	Trouvé.		111
	$C_{18}H_8O_2 NO_2$	I	II	
C	71,28	71,35	71,08	—
H	2,96	3,18	3,07	—
N	4,62	—	—	4,98

Dinitronaphtanthraquinone.



Si l'on traite la quinone par l'acide nitrique fumant en excès et à l'ébullition, on obtient le dérivé dinitré. La réaction se produit encore plus facilement en ajoutant à l'acide nitrique de l'acide sulfurique concentré.

La solution acide est traitée de la même manière que pour le dérivé mononitré. Ce corps cristallise plus facilement que le précédent, il est aussi moins

soluble dans l'alcool, mais facilement dans les autres dissolvants ordinaires. Cristallisé dans le benzol, il se présente sous forme de paillettes jaunes, se décomposant à la fusion.

	Calculé pour	Trouvé.		
	$C_{18}H_8O_2(NO_2)_2$	I	II	III
C	62,06	61,82	61,32	—
H	2,29	2,04	2,13	—
N	8,04	—	—	8,47

Il est possible qu'il se soit formé un peu de dérivé trinitré, du moins le résultat des analyses le fait supposer.

Ces deux dérivés nitrés donnent par réduction les naphthantraquinones mono et diamidées. La réduction a lieu avec le sulfhydrate d'ammonium.

Monoamidonaphthantraquinone.



Le dérivé mononitré devient par la réduction jaune verdâtre, on filtre et concentre la solution. Il se dépose des petits cristaux jaune-vert fondant avec décomposition vers 200°. Un dosage d'azote donna 5,32 % au lieu de 5,13 % que la théorie demande. La quantité obtenue était trop petite pour en faire une analyse complète.

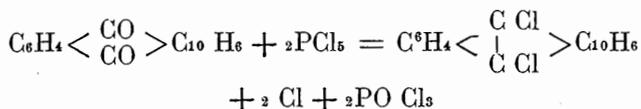
Le dérivé diamidé s'obtient de la même manière; ici encore il faut qu'il y ait des réactions secondaires, car on obtient toujours des quantités minimales.

Les deux dérivés diamidés donnent avec le nitrite de soude des corps diazoïques d'une magnifique couleur pourpre.

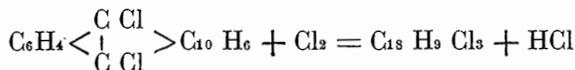
Trichlornaphthanthraquinone.



Le pentachlorure de phosphore agit sur la naphthanthraquinone de la manière suivante :



Le chlore qui devient libre réagit à son tour sur le produit dichloré



Des quantités équivalentes de quinone et de pentachlorure de phosphore, ce dernier en léger excès, furent chauffées pendant trois heures en tubes scellés. Le contenu du tube est alors lavé à l'eau, puis dissous dans un mélange d'alcool et de benzol. Le corps cristallise en écailles jaunes fondant à 145°-147° ; mais déjà avant la fusion la substance s'amollit et sublime en partie. Il est soluble dans les hydrocarbures du benzol, difficilement dans l'alcool et l'éther ; insoluble dans les alcalis.

L'analyse donne des résultats s'accordant assez

bien avec la formule ci-dessus, mais on trouve toujours trop de chlore ; il est possible que la réaction ne s'arrête pas à la combinaison trichlorée et qu'il se forme des produits tétrachlorés.

	Calculé pour			Trouvé.		
	C ₁₈	H ₉	Cl ₃	I	II	III
C	65,15			64,32	64,18	—
H	2,74			2,65	2,47	—
Cl	32,12			—	—	33,02

La combinaison tétrachlorée exige 37,75 de chlore.

Acide monosulfonique de la naphthantraquinone.



Parmi tous les dérivés de la quinone, les acides sulfo-conjugués présentaient un intérêt spécial à cause des homologues de l'alizarine que l'on espérait obtenir d'eux par la fusion potassique.

Græbe et Liebemann préparèrent les premiers les acides sulfuriques de l'antraquinone; j'ai suivi en général leurs données.

J'ai chauffé 1 partie de quinone avec 3 parties d'acide sulfurique ordinaire à 250°, jusqu'à complète solution. En traitant alors avec de la craie on peut par la méthode ordinaire isoler un produit qui donne à l'analyse des chiffres satisfaisants, mais dont le point de fusion varie constamment. Il s'est très probablement formé toute une série d'isomères, qu'il

est excessivement difficile de séparer. Avec les dérivés disulfonés la difficulté est encore plus grande. Les deux dérivés fondus avec la potasse caustique donnent un corps rouge très foncé qui se compose aussi de différents produits.

Ces recherches ont été faites dans le laboratoire de M. le professeur Græbe à Genève.

Qu'il me soit permis de remercier ici M. Græbe pour ses conseils et pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à mes recherches.
