Zeitschrift: Bulletin de la Société Fribourgeoise des Sciences Naturelles = Bulletin der Naturforschenden Gesellschaft Freiburg

Herausgeber: Société Fribourgeoise des Sciences Naturelles

Band: 4 (1883-1887)

Artikel: Quelques dérivés de l'acide citrique

Autor: Vevey, E. de

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-306759

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 02.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

QUELQUES DÉRIVÉS

DE

L'ACIDE CITRIQUE

par **E. De Vevey.**

Les acides citraconique, itaconique et paraconique sont des isomères dérivés de l'acide citrique ; ce sont des produits de condensation que l'on obtient nécessairement par la distillation sèche de l'acide citrique, par l'action de la chaleur en présence de l'eau et celle de l'acide bromhydrique saturé à 0^0 et éloigné par l'oxyde d'argent.

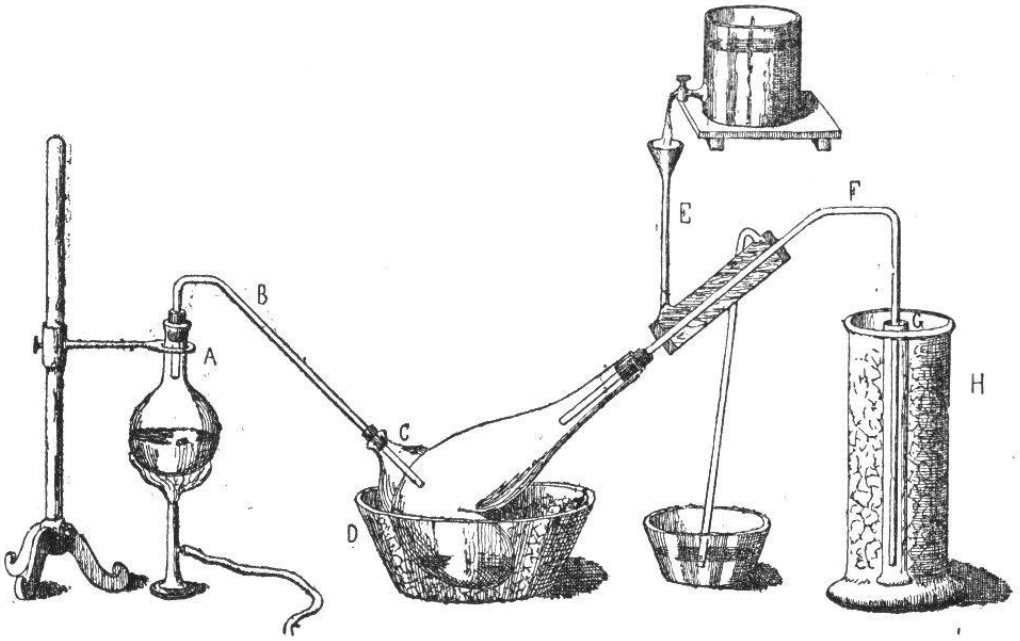
Ces trois isomères ont la formule $C_5\ H_6\ O_4$; ils ont été préparés pour la première fois par Beer, à Strasbourg.

Dans la distillation sèche de l'acide citrique $C_6\ H_8\ O_7$, il se sépare une molécule d'eau avec formation d'acide aconitique, lequel, par la chaleur, se dédouble en acide citraconique et en anhydride carbonique ; ces réactions peuvent être représentées par les formules suivantes :

$$\underset{\text{acide citrique}}{C_6\ H_8\ O_7} = \underset{\text{acide aconitique}}{C_6\ H_6\ O_6} + H_2\ O$$

$$\underset{\text{acide aconitique}}{C_6\ H_6\ O_6} = \underset{\text{acide citraconique}}{C_5\ H_6\ O_4} + CO_2$$

Voici comment j'ai procédé à la préparation de cet acide citraconique ; la distillation sèche de l'acide



citrique se fait par quantité de 200 grammes qu'on place dans un ballon à fond rond, *A*, de 1 litre de capacité. Ce ballon est relié à un long tube *B*, qui entre, par la tubulure, dans une cornue tubulée *C* ; on peut aussi se servir d'une boule à deux tubulures ; ces boules sont cependant moins pratiques : leur paroi étant très épaisse, elles sautent facilement pendant la distillation, qui se fait à une très haute température. La cornue plonge dans un récipient *D*, rempli de morceaux de glace. Un réfrigérant ascendant communique d'une part avec la cornue, d'autre part avec un tube, *F*, plongeant dans une longue éprouvette, *G*, refroidie, elle aussi, à 0^0 au moyen de glace placée dans le récipient *H*.

J'ai procédé à la distillation aussi rapidement que possible, en me servant d'un gros brûleur ; la réaction est extraordinairement vive ; l'acide citrique entre en ébullition ; les vapeurs distillées se condensent dans la cornue et aussi, mais en petite quantité, dans la longue éprouvette.

Il faut cesser la distillation lorsque les vapeurs commencent à devenir brunâtres et que le contenu du ballon, presque noir, gonfle comme du lait.

Le liquide distillé forme dans la cornue deux couches, l'une aqueuse, légèrement jaunâtre, l'autre huileuse et brunâtre ; ces deux couches se mélangent par l'agitation ; elles se prennent par refroidissement en une masse cristalline jaune-blanchâtre. J'ai fractionné ce mélange ; la première fraction, jusqu'à 100°, essentiellement formée d'eau, a été rejetée ; la deuxième fraction, de 100°-200°, a été mise de côté pour un nouveau fractionnement. J'ai conservé intacte la troisième fraction de 200°-230°, qui est de l'acide citraconique pur. Le nouveau fractionnement de la deuxième fraction m'a donné de 200°-230° une nouvelle quantité d'acide citraconique, que j'ai réunie à la précédente. Par refroidissement, j'ai obtenu de magnifiques cristaux d'acide citraconique ; ces cristaux sont en tables incolores.

La transformation de l'acide citraconique en son isomère, l'acide itaconique, a été faite comme suit : J'ai étendu de deux fois son poids d'eau distillée une solution très concentrée d'acide citraconique ; je l'ai introduite dans des tubes de verres de Bohème que j'ai scellés et j'ai chauffé six heures à une température de 150°. Après refroidissement, j'ai trouvé dans quelques tubes une masse cristallisée, dans d'autres, le tout était liquide ; après dissolution et évaporation partielle sur le bain-marie, j'ai abandonné à cristallisation dans le vide ; les cristaux obtenus en fines aiguilles sont de l'acide itaconique ; leur point de fusion est 131°, chiffre indiqué par Beer.

Pour préparer l'acide paraconique, il faut transformer d'abord l'acide itaconique en acide monobromopyruvi-

que ; à cet effet, j'ai pulvérisé aussi finement que possible les cristaux d'acide itaconique ; j'ai traité la poudre, par portions de 50 grammes, dans des cylindres de verre bouchés à l'émeri, par trois ou quatre fois le volume d'acide bromhydrique saturé à 0^0. Après l'addition d'acide bromhydrique, il se forme immédiatement, à la surface du liquide, une écume grisâtre qui disparaît au fur et à mesure que la réaction s'effectue ; au bout de six jours, l'écume est entièrement disparue, la réaction est alors terminée ; l'acide bromopyruvique se rassemble au fond du cylindre à l'état de petits cristaux granuleux ; ces cristaux sont légèrement colorés ; pour les avoir incolores, après filtration sur un cône de platine, lavage à l'eau glacée et pression entre deux buvards, je les ai traités par le noir animal, dissous dans aussi peu d'eau que possible ; après filtration et évaporation partielle, l'acide bromopyruvique s'est déposé en petits cristaux granuleux et incolores.

L'équation suivante explique la réaction :

$$CH_2 = \underset{\text{acide itaconique}}{\overset{\overset{COOH}{|}}{C} - CH_2 - COOH} + HBr = \underset{\text{acide bromopyruvique}}{CH_2Br - \overset{\overset{COOH}{|}}{CH} - CH_2 - COOH}$$

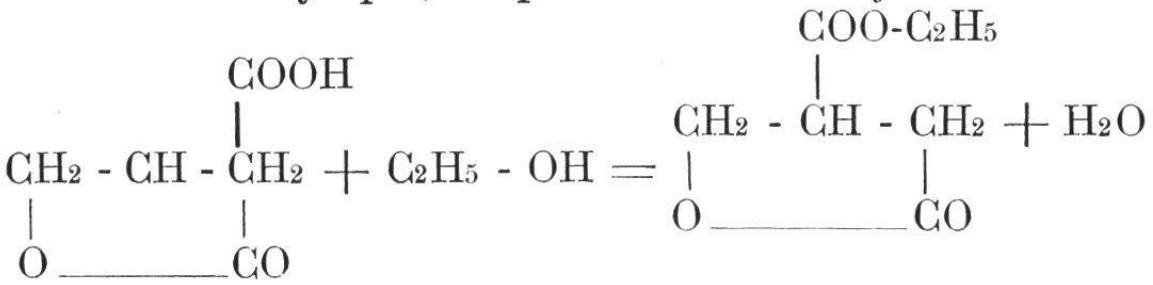
Pour que la réaction marche bien, il faut avoir soin d'agiter fortement et fréquemment les cylindres.

La transformation de l'acide bromopyruvique en acide paraconique est un simple phénomène de condensation, avec séparation d'une molécule d'acide bromhydrique.

$$CH_2\,Br - \overset{\overset{COOH}{|}}{CH} - CH_2 - COOH = \underset{\text{acide paraconique}}{\begin{matrix} & & \overset{\overset{COOH}{|}}{} & \\ CH_2 & - & CH & - CH_2 \\ | & & & | \\ O & - & - & CO \end{matrix}} + HBr$$

Cette condensation s'opère en chauffant l'acide bromopyruvique avec 10 fois son poids d'eau sur le bain-marie et au réfrigérant ascendant, pendant quelques heures. On éloigne l'acide bromhydrique formé avec l'Ag_2O ; après séparation du bromure d'argent et décoloration de la solution par le noir animal, on évapore en consistence sirupeuse; abandonnée à l'évaporation spontanée dans le vide, cette solution laisse déposer des cristaux d'acide paraconique.

J'ai préparé un dérivé nouveau de cet acide, c'est son éther éthylique, le paraconate d'éthyle.



J'ai obtenu cet éther par la méthode générale de la synthèse des éthers ; j'ai fait passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux desséché à l'acide sulfurique dans une solution d'acide paraconique dans de l'alcool éthylique absolu ; j'ai employé un grand excès d'alcool ; pour 124 grammes d'acide, j'ai employé 500 c. c. d'alcool. Après saturation à 0^0 de la solution alcoolique par le gaz chlorhydrique, j'ai chauffé à l'ébullition sur le bain-marie pendant 3 heures sans interrompre le courant d'acide chlorhydrique ; j'ai chassé l'acide chlorhydrique par la chaleur ; j'ai éloigné l'alcool en excès par distillation. La solution alcoolique jaunâtre est devenue, par l'éloignement de l'alcool, sirupeuse et rouge-brun. Cette liqueur est formée d'éther paraconique, mais elle contient encore de l'acide paraconique non transformé ; j'ai neutralisé cet acide par le carbonate de soude ; j'ai extrait le paraconate d'éthyle par l'éther ordinaire ; après 5 traitements par l'éther,

j'ai éloigné celui-ci par distillation ; il est resté au fond du ballon un liquide jaune-rouge, doué d'une odeur caractéristique toute particulière, que j'ai fractionné. J'ai rejeté ce qui a passé avant 110° ; j'ai conservé la fraction de 110°-300° ; la plus grande partie de cette fraction a distillé entre 285°-300° ; je l'ai soumise à un nouveau fractionnement ; j'ai fait une part de la fraction de 110°-250° et une autre part de 250°-300°. J'ai placé ces deux liquides dans un mélange réfrigérant formé de glace pilée et de sel marin ; la première fraction est devenue sirupeuse ; la seconde a parfaitement cristallisé, elle s'est prise en une masse blanche, un peu jaunâtre ; par filtration et pression entre deux buvards, j'ai obtenu une masse cristalline complétement incolore, c'est du paraconate d'éthyle.

Ce corps fond à 40°, il distille à 290°. Il est insoluble dans l'eau et le carbonate de soude, il se dissout dans l'alcool et l'éther, le chloroforme, le benzol et le toluol.

Dans la réduction du paraconate d'éthyle par le sodium métallique, le dégagement d'hydrogène est considérable, le résidu de la distillation est acide, il donne une certaine effervescence avec le carbonate de Baryum ; le sel de baryum que l'on obtient ainsi ne cristallise pas, il forme une masse sirupeuse tout à fait analogue aux sels lactoniques de Baryum.