

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	Pages 9
--------------------	------------

PREMIÈRE PARTIE

Analyse qualitative et quantitative de l'acide cyanique

CHAPITRE PREMIER

Analyse qualitative de l'acide cyanique

CARACTÉRISATION DE L'ACIDE CYANIQUE.....	15
1. Par la réaction du cobalticyanate de potasse.....	15
2. Par la réaction de l'oxyurée.....	17
3. Par sa transformation en urée et sa mise en évidence par la méthode de M. R. Fosse.....	17

CHAPITRE II

Analyse quantitative de l'acide cyanique

La réaction de Woehler et la réaction de M. R. Fosse.....	20
La réaction de Woehler n'est pas intégrale sous l'influence des deux facteurs température et temps.....	21
La réaction de Woehler est intégrale sous l'influence d'un troisième facteur, l'ammoniaque.....	21
Application. — Méthode de détermination de l'acide cyanique pur contenu dans un cyanate commercial.....	23
Influence des trois facteurs, température, temps et ammoniaque sur l'isomérisation du cyanate d'ammonium.....	25
Retard apporté par l'ammoniaque à la condensation du xanthidrol et de l'urée.....	28

DEUXIÈME PARTIE

Oxydation ammoniacale des composés organiques Synthèses de l'acide cyanique

Pages

CHAPITRE PREMIER

Procédé d'oxydation ammoniacale des substances organiques

Réactifs employés et mode opératoire.....	33
Identification et dosage de l'acide cyanique dans la liqueur d'oxydation.	34
a) Formation du cyanate d'argent.....	34
b) Les anciens procédés de purification du cyanate d'argent..	34
c) Le procédé de purification de M. R. Fosse.....	34
d) Formation de l'urée aux dépens du cyanate d'argent.....	34
e) Réactions colorées du cobaltocyanate de potasse et de l'oxyurée effectuées sur le cyanate d'argent.....	35
f) Formation de l'urée aux dépens du cyanate alcalin contenu dans la liqueur d'oxydation.....	35

CHAPITRE II

Synthèse de l'acide cyanique à partir du carbone

Synthèse de l'acide cyanique à partir du carbone (charbon de sucre)	37
Même synthèse à partir du carbone purifié par l'action du chlore à température élevée.....	39

CHAPITRE III

Transformation des carbures d'hydrogène en acide cyanique

A. — *CARBURES ALIPHATIQUES*

Synthèse de l'acide cyanique :

à partir de l'éthylène	40
à partir de l'acétylène	42

B. — *CARBURES AROMATIQUES*

Oxydation ammoniacale de la benzine.....	43
Synthèses de l'acide cyanique à partir du naphthalène et de l'anthracène	44

C. — *CARBURES CYCLANIQUES ET CYCLÉNIQUES*

Oxydation du cyclohexane, du diméthylcyclohexane 1,3, du cyclohexène, du méthylcyclohexène.....	45
Tableau des résultats expérimentaux.....	47

D. — *CARBURES TERPÉNIQUES*

Synthèse de l'acide cyanique à partir de l' α pinène.....	48
--	----

CHAPITRE IV

Pages

Aptitude des dérivés halogénés à engendrer l'acide cyanique	
Synthèse de l'acide cyanique à partir de l'iodure de méthyle.....	50
Oxydation de l'iodure d'éthyle.....	52
Formation de l'acide cyanique aux dépens du chlorforme.....	53

CHAPITRE V

Synthèses de l'acide cyanique par oxydation ammoniacale des fonctions oxygénées

FONCTION ALCOOL

Synthèse de l'acide cyanique aux dépens du méthanol.....	55
Oxydation par le procédé habituel.....	55
Oxydation en présence du sulfate d'ammonium.....	56
Oxydation de l'éthanol et du butanol. Rendements en acide cyanique	57

FONCTION PHÉNOL

Oxydation du phénol, O. crésol, naphtol A, naphtol B, pyrocatechine, résorcine	58
Résultats expérimentaux.....	58

FONCTION ALDÉHYDE

L'aldéhyde formique présente une aptitude particulière à engendrer l'acide cyanique.....	59
Expérience de M. R. Fosse.....	59
Comment nous isolons le cyanate d'argent.....	59
Rendements en acide cyanique obtenus par oxydation de l'éthanal, du propanal, du butanal.....	60

FONCTION ACÉTONE

Etude de l'oxydation de l'acétone, de la benzophénone et de la cyclohexanone	61
--	----

FONCTION ACIDE

Oxydation de quelques acides monobasiques	62
Oxydation de quelques acides bibasiques	63

FONCTION ACIDE ALCOOL ET FONCTION ACIDE PHÉNOL

La présence de la fonction alcool ou de la fonction phénol dans la molécule d'acide favorise la transformation en acide cyanique	63
Résultats expérimentaux obtenus avec l'acide glycolique, le lactate de zinc, acide tartrique avec ou sans cuivre, acide p. oxybenzoïque, acide salicyllique avec ou sans cuivre.....	64

CHAPITRE VI

Pages

Synthèses de l'acide cyanique par oxydation des fonctions azotées en présence ou en l'absence d'ammoniaque

FUNCTION AMINE

La transformation de la méthylamine et de l'éthylamine en formol et en éthanal par W. Traube et Schönewald.....	65
Transformation en acide cyanique de la méthylamine.....	66
de la diméthylamine.....	67
L'oxydation de la méthylamine sans ammoniaque conduit aussi à l'acide cyanique.....	68
Du rôle de l'ammoniaque dans l'oxydation des amines précédem- ment étudiées.....	69
Résultats obtenus en oxydant l'éthylamine, l'aniline, le méta- phénylènediamine	70

FUNCTION AMIDE

Transformation de la formiamide en acide cyanique.....	70
Oxydation de l'acétamide.....	71
Synthèse de l'acide cyanique à partir de l'oxamide.....	71
a) La réaction de Hoffmann	72
b) La réaction de Williamson	72
Oxydation de la malonamide et de la succinamide.....	74

FUNCTION NITRILE..... 74

FUNCTION CARBYLAMINE..... 74

CHAPITRE VII

Aptitude des composés hétérocycliques à engendrer la carbimide

Oxydation du pyrrol.....	76
Dans nos conditions expérimentales d'oxydation il est possible de procéder à l'ouverture du noyau pyridique. Synthèse de l'acide cyanique	77
Transformation de la pipéridine en carbimide par oxydation ammo- niacale	79
Oxydation ammoniacale de la pipérazine.....	80
Résultats expérimentaux relatifs au furfurool, à la diméthylpyrone et à l'indigotine.....	82

CHAPITRE VIII

Oxydation permanganique ammoniacale de quelques alcaloïdes

SYNTHÈSES DE L'ACIDE CYANIQUE :

à partir de la quinine	84
à partir de la morphine	85
à partir de la cocaïne	85

TROISIÈME PARTIE

L'acide cyanique formé dans nos oxydations dérive-t-il de l'urée ?

	Pages
1. L'acide cyanique peut, dans certaines conditions, dériver de l'urée. 89	89
Expériences de Haller, de Walker et Hambly.....	89
2. Dans les conditions de nos expériences l'acide cyanique ne dérive point de l'urée.....	89

**Tableaux récapitulatifs des rendements en urée et en acide cyanique
obtenus par oxydation ammoniacale des principes carbonés. 94 à 101**

CONCLUSIONS

1. L'acide cyanique peut être dosé quantitativement par transformation de son sel d'ammonium en urée sous l'influence des facteurs température, temps et ammoniacale. Déduction d'une méthode rapide et précise de dosage de l'acide cyanique dans un cyanate commercial.....	105
2. Avant les travaux de M. R. Fosse, la synthèse de l'acide cyanique était considérée comme irréalisable.....	105
3. Les différentes fonctions ayant permis de passer à la carbimide..	106
4. Nous avons pu procéder à l'ouverture du noyau pyridique.....	106
5. Le carbone privé de toute trace de combinaisons hydrogénées nous a permis de réaliser la synthèse de l'acide cyanique.....	106
6. L'acide cyanique ne dérive point de l'urée mais en est le terme précurseur	107
7. Graphiques permettant de comparer tous les résultats obtenus....	108
8. Comparaison des résultats.....	107
9. Déduction d'un processus de formation de la carbimide.....	109