

**BULLETIN**  
DE LA  
**SOCIÉTÉ CHIMIQUE**  
**DE FRANCE**

---

**MÉMOIRES**

---

**Secrétaire général de la Société :**

**R. DELABY,**

Faculté de Pharmacie,  
4, Avenue de l'Observatoire, Paris (6°)

**Rédacteur en chef du Bulletin**

**G. CHAMPETIER,**

Institut de Chimie,  
11, Rue Pierre-Curie, Paris (5°)

**Rédacteur en chef adjoint : G. KRAVZOFF**

**COMMISSION D'IMPRESSION :**

**G. BERTRAND, A. DAMIENS, E. DARMOIS, J. DUCLAUX, A. LEPAPE, R. MARQUIS.**

---

*Ce numéro contient :*

Procès-verbaux des séances de la Société..... p. 21 à 69  
Mémoires (sommaire au verso)..... p. 70 à 280

**Une conférence : Les caoutchoucs de synthèse, par M. L. DENIVELLE**

**SIÈGE DE LA SOCIÉTÉ : 28, RUE St-DOMINIQUE, PARIS (7°).**

---

**MASSON ET C<sup>ie</sup>, DÉPOSITAIRES.**  
**LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE**  
**120, boulevard Saint-Germain, Paris (6°)**

---

Publication mensuelle subventionnée  
par la Confédération des Sociétés scientifiques françaises  
à l'aide des fonds alloués par le Parlement.

SOMMAIRE DU N° 1

Les caoutchoucs de synthèse. Conférence par M. L. DENIVELLE.....	1
Extrait des procès-verbaux des séances.....	21

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

ARLOV (A.). Sur les sels complexes de cobalt-III avec la diméthylglyoxime.....	151
BODROUX (Daniel) et CHATENET (André). Sur l'acide paracyclohexylphénoxyacétique et quelques-uns de ses dérivés.....	191
BOUILLOUX (G.). Microréaction et microdosage de l'argent et du mercure.....	184
CANALS (E.) et COLLET (H.). Spectres de fluorescence des vins.....	284
CANALS (E.) et VERGNES (M <sup>lle</sup> P.). Coefficient tampon des vins.....	231
CERF DE MAUNY (H.). Préparation des carbures aliphatiques nitrés... ..	133
CHARLOT (Gaston). Les indicateurs d'oxydo-réduction en analyse qualitative. Utilisation de la diméthylglyoxime ferreuse.....	144
CHRÉTIEN (André) et NESSIUS (Alfred). Cryoscopie dans le chlorure d'hydrazinium.....	258
DCEUVBE (J.). Sur le citronnellol lévogyre.....	139
DUVEEN (Denis) et KENYON (Joseph). Un essai de synthèse asymétrique partielle.....	165
ESCOURROU (R.) et SAVARY (P.). Hydrogénation sélective sous pression réduite de l'huile d'Olive et de ses acides gras.....	180
HEERTJES (P. M.) et WATERMAN (H. I.). Spectres d'absorption. III. Les spectres de l'anthracène, de l'octahydroanthracène et du perhydroanthracène, dans l'ultraviolet.....	187
HOLST (Gustaf). L'hydrolyse alcaline des chlorures de soufre (S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> et SCl <sub>2</sub> ) en solution alcoolique.....	276
KONOWALOWA (R.) et ORÉKHOFF (A.). Sur les alcaloïdes de <i>Aconitum talassicum</i> . 1 <sup>re</sup> Mémoire sur les alcaloïdes des aconits.....	95
LEMAN (A.). Dosage des phénols au moyen de l'anhydride benzoïque..	105
LESPIEAU (R.). Essai sur la préparation des époxydes-1.3.....	254
MONDAIN-MONVAL (P.) et GABRIEL (Georges). La miscibilité partielle dans les alliages liquides. Cas du système : Pb-Zn-Sn.....	113
MONDAIN-MONVAL (P.) et QUIQUEREZ (J.). Systèmes binaires et ternaires séparés en deux couches liquides. Inversion des densités.....	240
MONTIGNIE (E.). Action de l'oxyde cuivreux sur divers composés.....	229
QUELET (Raymond). Sur la chloroalcoylation des éthers oxydes phénoliques. Synthèse des méthoxystyrolènes (Mémoire n° 1).....	196

BULLETIN  
DE LA  
SOCIÉTÉ CHIMIQUE  
DE FRANCE

---

---

LES CAOUTCHOUCS DE SYNTHÈSE

Conférence faite devant la Société Chimique de France,

Par M. L. DENIVELLE

Professeur à l'École Supérieure de Chimie de Mulhouse.

---

Nous réunissons, sous la dénomination commune de « caoutchoucs de synthèse », les composés obtenus par la voie de la synthèse et possédant à la fois les propriétés physiques et les propriétés chimiques les rendant aptes à remplacer le caoutchouc naturel dans la plupart de ses emplois. Il s'agit essentiellement de produits de polymérisation à base d'hydrocarbures divinyliques ou de leurs dérivés, puis de polymères de polysulfures organiques et d'oléfines.

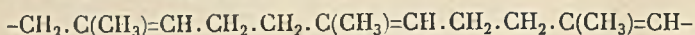
Aucun de ces produits ne constitue du caoutchouc synthétique au sens qu'on attache à ce qualificatif lorsqu'on parle, par exemple, d'indigo synthétique. L'expression caoutchouc synthétique est employée, à défaut d'un terme spécial, par le fait que le mot caoutchouc évoque non seulement l'idée de la matière naturelle en question, mais encore celle de la plus caractéristique de ses propriétés : l'élasticité, que possèdent tous les composés classés sous la dénomination de caoutchoucs de synthèse.

*Relations entre structure et élasticité.*

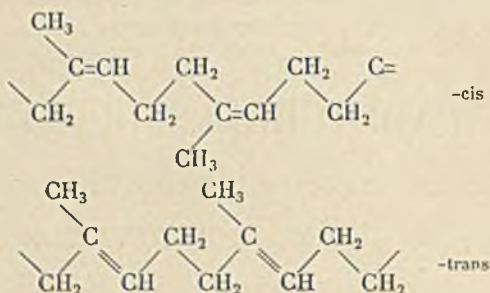
Des travaux récents ont montré d'ailleurs que la structure intime du caoutchouc naturel, qui doit être mise en relation avec cette élasticité, se retrouve dans les divers composés présentant la même propriété, et c'est là, peut-être, une justification de l'appellation « caoutchouc synthétique ».

Le schéma adopté d'une manière générale pour représenter l'hydrocarbure de formule globale  $(C_5H_8)_n$ , constituant la partie fonda-

mentale du caoutchouc naturel, comporte un enchaînement filiforme de restes pentadiényles (1) :



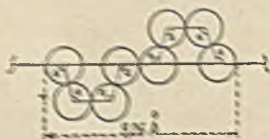
Il rend compte de la réactivité chimique du caoutchouc et il est en accord avec l'interprétation des diagrammes de diffraction de rayons X fournis par le caoutchouc étiré (2); la mesure de la période d'identité dans le sens de l'allongement donne une valeur moyenne correspondant très exactement à l'encombrement calculé pour deux restes d'isoprène, unis en configuration *cis* :



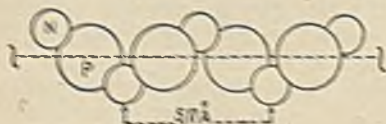
Caoutchouc naturel

Le caoutchouc se présente comme un système polydispersé résultant de l'association des polymères homologues  $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$ , tous identiques quant au mode d'enchaînement des unités  $(\text{C}_5\text{H}_8)$ , mais différents par la valeur de l'indice  $n$ .

Les caoutchoucs synthétiques, et des substances présentant des propriétés physiques similaires, comme le soufre plastique et le chlorure de polyphosphonitrile donnent aussi, à l'état étiré, des diagrammes de fibres prouvant la présence de longues molécules filiformes (5) :



Disposition probable des atomes dans le soufre élastique.



Disposition probable des atomes de phosphore et d'azote dans le chlorure de polyphosphonitrile.

La grande élasticité ou extensibilité réversible paraît donc étroitement liée à l'existence de ces enchaînements filiformes; l'explication la plus moderne du phénomène est celle qui se dégage des hypothèses, expériences et calculs de divers auteurs parmi lesquels K. H. Meyer, H. Mark, W. Kuhn (6) : à l'état solide et au repos, les longues chaînes, plus ou moins pliées, s'interpénètrent d'une manière compliquée, d'où l'impossibilité d'obtenir dans ces conditions un diagramme de fibres. Pendant la déformation élastique, la force d'allongement provoque une orientation plus régulière des molécules et par suite moins probable au point de vue thermodynamique; mais la nouvelle constellation possède la même valeur énergétique que la constellation initiale. La force de contraction est la tendance que possèdent les chaînes de passer de cet arrangement peu probable, de faibles possibilités de réalisation, donc de faible entropie, à un arrangement plus probable, avec de nombreuses possibilités de réalisation, donc de grande entropie; il y a en effet une seule méthode pour étirer complètement une chaîne de valences principales alors que plusieurs formes contractées sont possibles. Cette transition vers l'état probable est fonction de l'agitation thermique; lorsqu'un morceau de caoutchouc par exemple est maintenu dans un état constant d'étirage, la tension exercée est proportionnelle à la température absolue, tant qu'il n'y a pas cristallisation.

La connaissance des relations entre structure et élasticité, ouvre un champ très vaste aux recherches sur les produits synthétiques élastiques puisqu'il importe essentiellement de constituer de longues chaînes plus ou moins repliées et non pas tel ou tel assemblage déterminé; il s'agit là d'une condition nécessaire, sans qu'elle soit suffisante toutefois pour créer l'élasticité.

Mais, les recherches sur les caoutchoucs de synthèse, sont bien antérieures à ces travaux, elles ont été dominées par les connaissances anciennes sur la constitution chimique du caoutchouc naturel et les premiers efforts visèrent à créer une matière en tous points identique à ce dernier, donc un caoutchouc synthétique au sens scientifique du terme. Par la suite, divers motifs firent évoluer les recherches qui s'écartèrent de leur premier objectif, tout en restant accrochées à la préparation et à la polymérisation des diènes 1,3 et de leurs dérivés; le domaine ne s'est élargi que depuis quelques années.

#### HISTORIQUE DES CAOUTCHOUCS SYNTHÉTIQUES DIVINYLIQUES.

L'historique des recherches sur les caoutchoucs de synthèse se rapporte donc essentiellement aux caoutchoucs diéniques ou plus exactement divinyls. Il est commode, pour le tracer rapidement, de distinguer plusieurs périodes et tout d'abord celle des études purement scientifiques faites en vue de préciser la constitution du caoutchouc naturel.

##### *Période des recherches scientifiques.*

La distillation destructive du caoutchouc fut examinée par de nombreux chercheurs; elle donne entre autres une faible propor-

tion d'isoprène que Bouchardat (7) réussit le premier à transformer, par chauffage avec de l'acide chlorhydrique concentré, en un solide élastique ayant les principales propriétés du caoutchouc. Tilden (8) entrevit, dès 1884, l'importance pratique que pourrait présenter cette transformation, si l'isoprène était accessible par une autre voie et dans de bonnes conditions. Il réussit peu après à en obtenir de petites quantités par pyrogénéation d'essence de térébenthine et à le polymériser, suivant les indications de Bouchardat ou par exposition prolongée à la lumière, en une matière dont la partie soluble dans le benzène se comporte comme de la gomme Para. Par la suite, il fut reconnu que divers homologues de l'isoprène, composés contenant donc tous un système de deux doubles liaisons conjuguées sont susceptibles de se polymériser en créant une gamme de produits, semblables les uns au caoutchouc, les autres à des résines.

Pendant que se poursuivaient ces travaux des laboratoires scientifiques, la position du caoutchouc naturel dans l'économie mondiale se modifiait considérablement. Par suite surtout du développement de l'industrie électrique et de celle des véhicules à pneumatiques, la consommation passait de 29000 t. en 1890, date de la fondation par Dunlop de la première fabrique de pneus, à 70000 t. en 1910 et les prix de la gomme augmentaient avec la consommation. Le monopole de la production du caoutchouc qui, en 1890, appartenait encore dans sa presque totalité au Brésil et au Vénézuéla, fut partagé au cours des années suivantes avec le Congo belge puis, avec l'Angleterre dont le caoutchouc de plantations apparut pour la première fois sur le marché en 1907. En 1914, la part du Brésil était tombée à 25 0/0 de la production mondiale, son monopole avait fait place au monopole anglais.

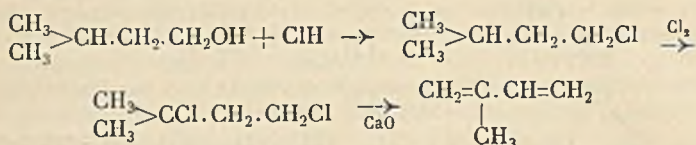
### *Période des premières recherches industrielles.*

Les prix élevés de la gomme et les bénéfices énormes réalisés par les producteurs allaient inciter les chimistes à rechercher la synthèse industrielle du caoutchouc de manière à disposer d'une matière permettant de régulariser le marché en rendant impossible toute tentative d'accaparement destinée à créer des cours factices.

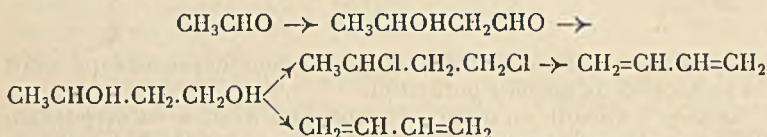
Nous entrons ainsi dans une deuxième période, celle du début des recherches industrielles : C'est en effet de 1906-1907 que datent les premiers brevets, et le nom qui émerge parmi ceux des chercheurs de cette époque est celui de Fritz Hofmann, qui, avec ses collaborateurs des Etablissements Baeyer, étudia systématiquement la synthèse des diènes susceptibles d'être transformés en produits élastiques. Après deux années d'effort et l'étude d'une cinquantaine de procédés, Hofmann et Coutelle (9) firent breveter une méthode de préparation d'isoprène, à partir du p. crésol ; voici les différentes phases de ce procédé qui a conservé le nom de « synthèse allemande » :



L'ensemble des procédés élaborés par ce groupe de chimistes et de bactériologistes auxquels s'étaient joints les Français A. Fernbach et P. Schoen, porte le nom de « synthèse anglaise » (11) ; il comporte principalement une synthèse de l'isoprène et du butadiène à partir, respectivement, d'alcools isoamylique et butylique normal, contenus dans l'huile de fusel préparée, selon Fernbach (12), par fermentation de matière amylicée sous l'influence du bacille butylique de Fitz :



Perkin avait fait étudier aussi la préparation du butadiène à partir de l'acétaldéhyde en passant intermédiairement par l'aldol et le butylène glycol 1,3 (13) :



Jusqu'au début de la guerre de 1914, l'activité des chercheurs de tous pays ne se ralentit pas, on peut en juger d'après le nombre des brevets qui dépasse 500 pour la période 1910-1914, Il faut faire une mention particulière pour les savants russes Ipatiew, Lebedew, Kondakow, Ostromyslenski qui s'attachèrent spécialement à la préparation de l'isoprène à partir de la fraction pentanique des pétroles ou de leurs produits de crackage, et à celle du butadiène par destruction thermique dirigée des oléfines à chaînes ouvertes et des hydrocarbures saturés cycliques. De plus, Ostromyslenski préconisa la synthèse du butadiène par déshydratation catalytique des produits résultant de la condensation de l'acétaldéhyde et de l'alcool éthylique à température élevée :



Voici, en résumé, comment se présentaient les connaissances en matière de caoutchouc synthétique, au milieu de l'année 1914 :

On avait reconnu que trois diènes, isoprène, butadiène et diméthyl-2.3-butadiène, sont susceptibles de fournir un caoutchouc synthétique commercial, et on possédait pour chacun d'eux des méthodes industrielles de préparation. On savait provoquer ou accélérer leur polymérisation par divers procédés :

Action de la chaleur en présence de catalyseurs variés, peroxydes, ozonides, composés organométalliques, ferments, capables aussi, dans certains cas, d'améliorer les qualités du produit formé.



Action de sodium en phase liquide ou vapeur.

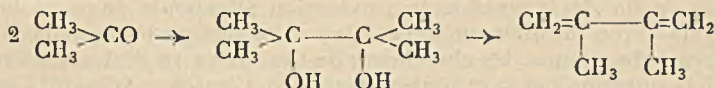
Action de sodium en atmosphère de gaz carbonique suivant les indications du brevet fort important pris en 1912 par A. Holt (14) et la Badische Anilin und Soda Fabrik. On avait réussi aussi à préparer des latex artificiels par polymérisation des diènes en émulsion.

Parmi les divers caoutchoucs obtenus, il apparaissait que celui de butadiène est le produit dont les propriétés physiques se rapprochent le plus de celles du caoutchouc naturel, mais que la fabrication du caoutchouc de diméthyl-2.3-butadiène est plus simple et plus économique. Il était manifeste aussi que, dans l'ensemble, ces produits de synthèse restaient inférieurs au caoutchouc naturel ; en particulier, ils se prêtaient mal à la vulcanisation et s'altéraient rapidement à l'air. Toutefois, la découverte par Hofmann et ses collaborateurs (15), des accélérateurs organiques de vulcanisation et de l'effet antioxygène permettait de remédier à ces inconvénients.

Malgré la grande amélioration qui en est résultée pour les qualités des caoutchoucs synthétiques, aucun d'eux n'avait été mis sur le marché, par suite du prix de revient trop élevé.

#### *Réalisations de la période 1914-1918.*

Il fallut la guerre de 1914-1918 et la nécessité pour l'Allemagne de remplacer le caoutchouc naturel dont les stocks ne pouvaient plus être renouvelés, pour faire passer la fabrication du caoutchouc synthétique sur le plan industriel. Une usine fut créée en 1915 à Leverkusen pour la préparation du caoutchouc de diméthyl-butadiène ou « méthylcaoutchouc » ; la production mensuelle atteignait 150 t. en fin 1918. La matière première était l'acétone qu'on transformait en pinacone par réduction au moyen d'amalgame de magnésium ou d'aluminium, la pinacone était déshydratée par distillation en présence de sels acides :



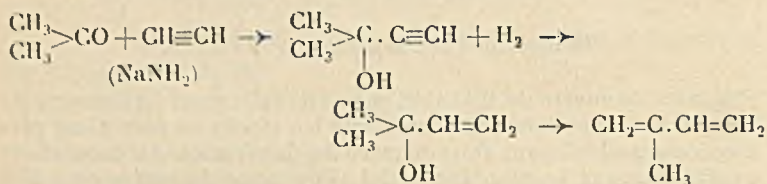
Deux méthodes de polymérisation furent appliquées, l'une consistait simplement à abandonner le diène pendant plusieurs mois à température ordinaire, en présence d'air, dans des récipients en tôle étamée, l'autre comportait un chauffage prolongé aux environs de 70°, dans des autoclaves en fer.

Le produit résultant de la polymérisation à froid est blanc, solide et poreux, c'est le caoutchouc H ou dur (hart) ; celui qui est obtenu à chaud se présente sous la forme d'une masse transparente légèrement jaune, assez semblable d'aspect à du caoutchouc naturel, c'est le caoutchouc, W ou mou (weich). Le caoutchouc H se transforme facilement en ébonite d'une qualité supérieure, au point de vue de la rigidité diélectrique, à celle qui est préparée à partir

du caoutchouc naturel ; on conçoit donc qu'il soit devenu pendant la guerre un succédané important de l'ébonite ; il fut utilisé très tôt pour la fabrication de matériel électrique, de bacs d'accumulateurs pour sous-marins. Quand au caoutchouc W, additionné de plastifiants, de matière lui permettant de conserver son élasticité à basse température, d'antioxygène et, éventuellement, de caoutchouc H, il fut employé pour la fabrication de pneus pleins, mais la durée de vie de ces pneus dépassait rarement quelques centaines de km.

D'après une étude récente de G. L. Whithy (16), le caoutchouc de diméthyl-butadiène obtenu par polymérisation à froid, possède au maximum, lorsqu'il est vulcanisé, une résistance à la traction et une élasticité égales au 1/3 de celles du produit naturel. Pour le polymère formé à chaud et vulcanisé, si son élasticité atteint celle du caoutchouc naturel, sa résistance à la traction n'en est que le 1/10.

La préparation du caoutchouc d'isoprène fut aussi envisagée en Allemagne à la même époque, mais elle ne fut pas industrialisée à cause du prix élevé de l'isoprène qui devait être obtenu par la belle synthèse de K. Meisenburg et H. Schmidt, mise au point par Merling (16) :



Quant au caoutchouc de butadiène, sa fabrication nécessite un appareillage trop compliqué pour avoir pu être montée à cette époque.

#### *Recherches et réalisations d'après-guerre.*

A la fin de la guerre, la production allemande de caoutchouc synthétique fut interrompue et, par suite surtout de la baisse du prix de la gomme, les chercheurs de tous pays se désintéressèrent de la question pendant plusieurs années. C'est vers 1926-1927 seulement qu'elle redevint d'actualité ; depuis, l'intérêt qui s'y rapporte n'a cessé de croître. Quelles sont les raisons qui motivèrent ce renouveau d'intérêt pour le caoutchouc de synthèse ?

La consommation mondiale de caoutchouc naturel, à de petites fluctuations près, n'a cessé de progresser ; la production a non seulement pu satisfaire cette consommation, mais encore elle a eu rapidement tendance à la dépasser par suite de l'augmentation de la surface et du rendement des plantations. La part du caoutchouc sauvage dans la production mondiale a rétrogradé de 22 0/0 en 1920 à 6 0/0 en 1927. Les Anglais, possesseurs des principales plantations, devenus maîtres du marché, purent établir, dès 1922, une restriction de l'exportation des régions sous leur dépendance, de manière à harmoniser l'offre et la demande et à éviter les grandes baisses

de prix consécutives à une production pléthorique. Cette restriction connue sous le nom de « plan Stevenson » n'eut qu'un effet momentané par suite surtout du développement des plantations hollandaises dont la production passa de 22 0/0 de la production mondiale en 1920 à 38 0/0 en 1927, en dehors du contrôle anglais. Mais, un nouvel accord de restriction intervint en 1934 entre les producteurs anglais et Hollandais.

On conçoit que ces accords devaient provoquer des réactions de la part des pays industriels non producteurs et grands consommateurs comme les Etats-Unis, l'Allemagne, la France, l'U. R. S. S. :

Les Etats-Unis, qui consomment plus de la moitié du caoutchouc utilisé dans le monde, développèrent les procédés de régénération ; ils organisèrent une résistance économique sous forme de pools d'achat, ils tentèrent d'introduire leurs capitaux dans les Sociétés de plantation, ils étudièrent la production de caoutchouc naturel, soit sur le territoire de pays tropicaux sous leur influence économique, soit sur leur territoire propre en sélectionnant des plantes à caoutchouc comme le gayule mexicain, susceptible de s'acclimater en Californie.

La France s'intéressa davantage à ses plantations d'Indochine, ce qui lui permit d'entrer dans la convention anglo-hollandaise de 1934, renouvelée en 1938.

L'U. R. S. S. augmenta la consommation du caoutchouc régénéré, créa une base nationale de matière première en acclimatant dans le Turkestan et l'Azerbeïdjan des plantes à caoutchouc telles que le taou-saghyz ; d'autre part, elle mit à l'étude la fabrication industrielle du caoutchouc synthétique. C'est ainsi que fut institué, en 1927, un concours doté de prix élevés, pour l'invention, en partant de produits soviétiques, d'un procédé pratique de fabrication de caoutchouc, de qualité au moins égale à celle du produit naturel et d'un prix atteignant au maximum le prix mondial moyen des années de 1923 à 1928.

Quant à l'Allemagne, elle reprit l'étude de la fabrication du synthétique au point où la guerre l'avait interrompue, mais avec l'avantage de l'expérience acquise de 1915 à 1918.

A ces raisons économiques d'intérêt pour le caoutchouc synthétique, devait s'ajouter un facteur technique, qui joue un rôle de plus en plus important : c'est le besoin de produits supérieurs au caoutchouc naturel par la constance de leur composition et plus spécialement, par certaines de leurs propriétés ; c'est ce facteur qui, depuis 1925, a dirigé les chimistes américains dans leurs recherches.

### *Nouvelles recherches industrielles.*

Nous arrivons ainsi à la période qui fut celle de la reprise des essais, des mises au point industrielles et de l'introduction dans la consommation du caoutchouc synthétique à base de dérivés divinyliques.

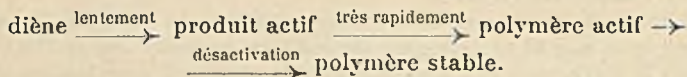
Depuis 1927, au point de vue des diènes, l'intérêt s'est concentré

sur le butadiène et sur un de ses dérivés, le chloro-2-butadiène-1.3;  
 $\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ , composé nouveau qui venait d'être découvert.

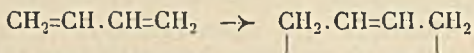
|  
Cl

Si la période qui précéda la guerre est caractérisée par la recherche de synthèses pratiques de diènes polymérisables, la période nouvelle l'est par l'examen scientifique systématique de la polymérisation, tant au point de vue du mécanisme que des méthodes. Il ne suffit pas en effet de polymériser les diènes, il faut encore que les polymères obtenus possèdent des qualités bien définies : ils doivent être en premier lieu homogènes, plastiques ou facilement plastifiables et transformables en produits élastiques et non plastiques, doués de certaines propriétés.

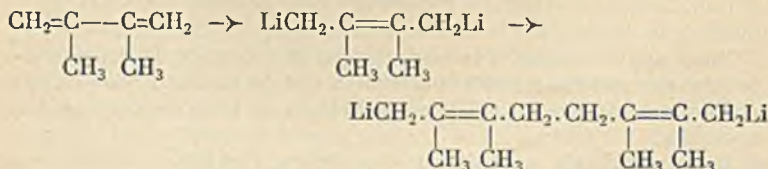
La cinétique de la réaction de polymérisation des diènes est telle qu'une petite molécule croît et se transforme en une molécule géante par accolement successif de molécules de diènes, les unes aux autres. Cette transformation, lorsqu'elle est commencée, est extrêmement rapide, mais elle ne débute jamais instantanément, si bien qu'il faut admettre que la polymérisation elle-même, doit être précédée par une réaction, relativement lente, au cours de laquelle les diènes sont activés. Ce processus peut être schématisé de la manière suivante :



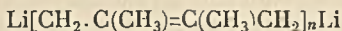
Quand à la nature du produit actif primaire, elle dépend du mode de polymérisation et on est généralement réduit à des hypothèses. Dans certains cas, on peut admettre qu'il s'agit d'une espèce de radical résultant d'un déplacement de double liaison du diène, sous l'influence d'un apport d'énergie dû à des catalyseurs :



Mais, en fait, la nature exacte de ce terme primaire actif n'a été établie que dans le cas de la polymérisation en présence de métaux alcalins. K. Ziegler (18), en modérant l'allure générale de la réaction, a pu en effet saisir des termes intermédiaires ; il a montré que, dans le cas du diméthyl-2.3-butadiène en présence de lithium, le produit actif primaire résulte de l'addition du métal au diène et que ce composé organométallique s'unit à son tour, rapidement, à une autre molécule de diène :



la chaîne continue à croître et le polymère final pourrait être représenté par le schéma simple :

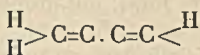


si des réactions parasites ne venaient greffer d'autres termes sur cette chaîne principale.

Ziegler a prouvé que le processus est le même dans le cas du butadiène en présence d'une quantité suffisante de sodium (19). On entrevoit donc, dès lors, la possibilité de diriger et de limiter cette polymérisation en mélangeant aux diènes des proportions variables de composés susceptibles de réagir avec les terminaisons métalliques des polymères, en créant des termes non métalliques incapables de croître.

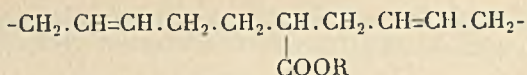
D'autres auteurs ont déterminé l'influence de la température et de la pression sur la vitesse de polymérisation et sur la nature des polymères formés : Il apparaît que, pour chaque diène, il existe une température limite à partir de laquelle la formation de dimères cycliques résineux, prime celle des polymères en chaîne, élastiques. Quant à l'augmentation de pression, elle favorise la polymérisation, étant donné que celle-ci s'effectue avec une diminution de volume considérable ; c'est ainsi que dans le cas de l'isoprène (20) les constantes de vitesse sont dans le rapport de 1 à 30 pour des pressions de 6000 et 18000 atm.

L'influence des substituants dans les diènes a été examinée, en particulier par Whitby et Gallay (21) ; ces auteurs ont montré récemment que le degré de polymérisation dépend du nombre d'atomes d'hydrogène fixés aux carbones terminaux du système conjugué et que la formation de caoutchouc nécessite la présence d'au moins trois de ces atomes d'hydrogène :



Par ailleurs, il est bien établi que les diènes dont la polymérisation est lente, conduisent à des produits mous et peu élastiques (22).

On a étudié aussi le mécanisme de la polymérisation en émulsion ; on a constaté que ce mode de polymérisation favorise l'apparition de produits de cyclisation de faible poids moléculaire et que ce phénomène est empêché par la création d'interpolymères ou polymères mixtes. C'est le cas lorsqu'on emploie, au lieu d'un seul diène, un mélange de diènes ; le résultat subsiste en remplaçant ces diènes additionnels par des hydrocarbures mono-oléfiniques ou même par n'importe quels composés non saturés, esters, cétones, nitriles qui, polymérisés séparément, fournissent uniquement des résines thermoplastiques. Ainsi, en polymérisant le butadiène en émulsion en présence d'un ester acrylique, celui-ci s'intercale entre les molécules de butadiène en créant des composés dont la structure répond à un enchaînement de la forme :



C'est la connaissance de ces divers résultats de l'étude du mécanisme de la polymérisation, qui a permis de modifier avantageusement les méthodes anciennement connues et d'aboutir aux procédés industriels appliqués actuellement.

L'autopolymérisation n'est utilisée que pour le chloroprène.

La polymérisation du butadiène, en milieu homogène, par simple action de la chaleur a été abandonnée. On a perfectionné le procédé au sodium en régularisant la réaction par dilution du butadiène au moyen de solvants inertes, ces diluants maintiennent le polymère à l'état gonflé et empêchent toute élévation locale de température pouvant provoquer une association en grosses molécules non plastiques ; de plus, on arrive à diminuer le temps d'incubation en opérant en présence de divers catalyseurs organiques, spécialement de diazoaminobenzène.

L'application industrielle des hautes pressions, qui présente de grosses difficultés dès qu'on dépasse 1000 atm., n'a pas été résolue. Par contre, la polymérisation en émulsion a pris une grande importance aussi bien pour le chloroprène que pour le butadiène, en partie par suite du développement des méthodes d'utilisation directe du latex. Ses principaux avantages résident dans la rapidité de la transformation et dans la possibilité de dissiper parfaitement la chaleur dégagée par la réaction ; de plus, les catalyseurs sont d'un emploi commode et le rendement est bon. Par ailleurs, la création des interpolymères représente un progrès, non seulement par le fait qu'elle réduit la formation des produits cyclisés résineux mais aussi parce que le composant étranger, dont la proportion atteint quelquefois 40 0/0 et plus, peut changer totalement les propriétés du polymère final, notamment au point de vue de la solubilité et de l'aptitude au gonflement.

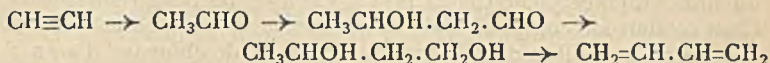
L'émulsion des diènes s'effectue en présence d'agents émulsionnants et de stabilisants. On utilise comme agents émulsionnants, des produits couramment employés pour le même but dans l'industrie textile, sels alcalins des acides oléique, stéarique alcoynaphtalènesulfoniques, naphténiqnes, lignosulfoniques. On peut employer comme colloïdes protecteurs, de la gomme arabique, de la gélatine, de l'albumine, de la dextrine. Il se forme ainsi, après agitation, des émulsions laiteuses de diène qu'on polymérise par légère élévation de température et à l'aide de catalyseurs parmi lesquels les plus efficaces sont les oxydants. Les latex artificiels qui en résultent, ont, à concentration égale, des viscosités un peu supérieures à celles des latex naturels ; le diamètre des particules en suspension ne dépasse guère, en moyenne, le 1/4 de celui des particules des latex naturels. Ils possèdent donc un excellent pouvoir de pénétration : ils sont très maniables, faciles à coaguler, à diluer ou à concentrer.

Ayant passé en revue des travaux de recherches et procédés industriels, nous pouvons examiner les solutions pratiques adoptées

dans les trois pays, Allemagne, Etats-Unis, Russie, où existent depuis plusieurs années, une industrie du caoutchouc de synthèse divinylrique.

*Allemagne* : C'est au salon de l'automobile de Berlin en février 1936 que furent présentés les premiers pneus en caoutchouc synthétique, nommé « buna » par abréviation de « Butadiennatrium ». Tout d'abord réservées aux administrations civiles et militaires, différentes marques de bunas furent par la suite mises à la disposition de l'industrie privée qui doit en incorporer obligatoirement des pourcentages minima fixés, dans tous les mélanges. Concurremment, une taxe douanière spéciale fut appliquée au caoutchouc naturel, pour couvrir une partie des énormes dépenses occasionnées par la création des nouvelles installations.

Autant qu'on peut en juger par les analyses et par les communications, le seul diène employé est le butadiène. Celui-ci est fabriqué exclusivement par déshydratation catalytique de butylène-glycol-1,3, préparé à partir de l'acétylène (22) :



le butadiène obtenu présente un haut degré de pureté.

Sa polymérisation, en présence de sodium, conduit aux produits vendus en Allemagne sous les noms commerciaux de « Buna 85 » et « Buna 115 » ; ils sont relativement peu importants et utilisés exclusivement en mélange avec le caoutchouc naturel.

La polymérisation en émulsion, appliquée aux mélanges de butadiène et de styrolène, a donné naissance au « Buna S », fabriqué sur une grande échelle.

De même, le « Buna N », appelé aujourd'hui « Perbunan », est un interpolymère de butadiène et de nitrile acrylique ; il est couramment vendu à l'étranger, ainsi que le latex correspondant ou « Perbunan SP ». Quant à la marque « Perbunan extra », elle correspond au produit qui renferme le plus fort pourcentage de nitrile acrylique.

Les bunas 85 et 115 sont plastiques et leur mastication est assez aisée, alors que les buna N et S doivent être travaillés longtemps et en présence de plastifiants. La vulcanisation ne peut s'effectuer que sur des mélanges contenant une forte proportion de noir de carbone. Ces divers bunas résistent mieux à la chaleur que le caoutchouc naturel ; ils sont peu ou pas solubles dans les solvants courants. Certaines marques, le perbunan et le perbunan extra, résistent bien au gonflement dans l'huile. On n'a pas de données certaines sur les stabilités comparatives au vieillissement du caoutchouc naturel et des bunas, toutefois on sait que ces derniers se prêtent mieux que le caoutchouc naturel à l'incorporation de quantités importantes d'agents protecteurs.

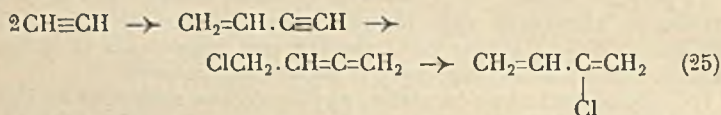
Actuellement la production des bunas couvre plus du 1/3 de la consommation allemande de caoutchouc.

*Etats-Unis* : En fin 1931, les Etablissements Du Pont de Nemours annoncèrent qu'ils étaient arrivés à préparer, par polymérisation du

chloro-2-butadiène-1,3 ou chloroprène,  $\text{CH}_2=\underset{\text{Cl}}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$ , un produit

ressemblant au caoutchouc naturel, mais supérieur à ce dernier à certains points de vue. Ce polychloroprène fut lancé sur le marché sous le nom de « Duprène », changé plus tard en « Néoprène ». Il s'agit d'une découverte sensationnelle dans le domaine du caoutchouc de synthèse, à la fois par la nature du diène de base et pour les propriétés chimiques et physiques remarquables du polymère qui en résulte.

Cette découverte, due à W. H. Carothers, I. Williams, A. M. Collins et J. E. Kirby (23) fut rendue possible par l'observation de Nieuwland (24) que l'acétylène se polymérise au contact d'une solution concentrée de chlorure cuivreux dans le chlorure d'ammonium ou dans des sels d'amines. Lorsque le contact est prolongé, il apparaît le trimère  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$  ou divinylacétylène, mais, dans des conditions appropriées, on peut obtenir le dimère ou monovinylacétylène  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$  avec de bons rendements. C'est ce dernier composé qui, en présence d'acide chlorhydrique concentré, en milieu de chlorure cuivreux et de chlorure d'ammonium, additionne une molécule d'acide chlorhydrique, pour donner finalement le chloroprène :



Le chloroprène se polymérise 700 fois plus vite que l'isoprène. Abandonné à température ordinaire et à l'abri de la lumière, il se transforme en un sirop épais, puis en une masse transparente, élastique non plastique, ressemblant au caoutchouc vulcanisé; cette masse, désignée sous le nom de  $\mu$ -polychloroprène, est difficile à travailler. Ira Williams (26) a montré qu'en arrêtant la polymérisation au moment où 20 à 25 0/0 du chloroprène sont polymérisés, le polymère isolé, après élimination du chloroprène en excès, est plastique et analogue au caoutchouc ordinaire non traité, c'est l' $\alpha$ -polychloroprène, facile à travailler. Si on diminue la concentration du polymère en diluant suffisamment avec des solvants inertes tels que benzène ou tétrachlorure de carbone, on peut obtenir l' $\alpha$ -polychloroprène, même en dépassant largement les 20 à 25 0/0 de taux de polymérisation.

La transformation du produit plastique en produit élastique, c'est-à-dire de la forme  $\alpha$  en forme  $\mu$ , s'effectue par simple chauffage. Il s'agit là d'une opération dont les résultats sont identiques à ceux de la vulcanisation, mais avec la particularité de s'effectuer sans l'emploi de soufre. Elle se produit d'ailleurs, déjà à température ordinaire, aussi le néoprène commercial plastique est-il vendu stabilisé par des amines secondaires, telles que la phényl  $\beta$ -naphtylamine, qui exerce une action spécifique.

Pratiquement, cette sorte de vulcanisation a lieu par chauffage à



100-160°, elle est facilitée par addition au polymère  $\alpha$ , de sels de zinc, de chlorure ferrique ou d'amines aromatiques primaires.

La polymérisation du chloroprène en présence d'inhibiteurs tels que l'iode et le disulfure de tétraméthylthiurame donne naissance à des produits genre balata, constitués vraisemblablement par un mélange de polymères où le type thermoplastique, non vulcanisable, domine.

La polymérisation en émulsion est intéressante, étant donné que sa vitesse est 20 fois plus grande qu'en milieu homogène; elle dure de 2 à 8 heures à température ordinaire. Le latex obtenu est liquide jusqu'à une concentration de 55 0/0.

Le néoprène ressemble au caoutchouc naturel par l'apparence, l'élasticité, la résilience, la résistance à la traction, la tenue à l'abrasion, mais il lui est supérieur quant à la résistance à la chaleur, à l'action prolongée de la lumière, de l'ozone, des huiles, graisses, essences; il est beaucoup moins combustible, il possède une plus faible perméabilité à divers gaz et une stabilité plus grande vis-à-vis de nombreux agents chimiques corrodants.

La fabrication du néoprène se fait actuellement au rythme de 150 t. par mois. Cette industrie n'est protégée par aucune taxe douanière, sur le caoutchouc naturel, elle n'est aidée par aucune subvention d'état. Le néoprène se vend, malgré son prix élevé de 65 cents, soit 25 fr. par livre, uniquement parce que son emploi s'impose pour certains usages.

*Russie* : Les 3 premières usines de caoutchouc synthétique ont été mises en route en 1933; par la suite, d'autres usines furent créées en 1935 et en 1937. Les diènes employés sont le butadiène et le chloroprène.

Le butadiène est à la base des caoutchoucs « SKA » et « SKB ». Le produit dénommé « SKA » résulte de la polymérisation de butadiène provenant du cracking d'hydrocarbures. La préparation par cette voie a été étudiée à la station d'essais de Moscou, non seulement dans le cas de fractions légères de distillation des pétroles, mais aussi pour les huiles lourdes qui sont traitées entre 700 et 800°, sous pression réduite et en présence de catalyseurs.

Toutefois la séparation du butadiène est compliquée vu l'abondance et la variété des produits qui l'accompagnent; les substances volatiles sont fractionnées sous pression et le butadiène est obtenu pur à partir de ses combinaisons d'addition avec l'anhydride sulfureux ou avec les sels de certains métaux.

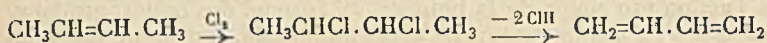
Le caoutchouc « SKB » résulte de la polymérisation du butadiène fabriqué à partir d'alcool éthylique de fermentation, par la méthode de Lebedew (27); c'est actuellement le synthétique le plus important en Russie.

Cette méthode consiste à faire passer l'alcool à des températures comprises entre 400 et 500°, sur un catalyseur mixte provoquant à la fois une déshydratation et une déshydrogénation; les réactions qui interviennent sont nombreuses et il sort des fours à catalyse un mélange complexe renfermant au plus 75 à 80 0/0 de butadiène et 20 à 15 0/0 de pseudobutylène  $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$ , à côté d'hydrogène, d'oxyde de carbone et d'une grande variété d'hydrocarbures,

alcools, esters, aldéhydes et cétones. La séparation du butadiène à l'état pur comporte des condensations, extractions, lavages, distillations, dont la bonne exécution est de la plus grande importance car des traces de certaines impuretés, cétones, aldéhydes, par exemple, suffisent pour retarder ou même pour empêcher complètement la polymérisation. Par contre, la présence de pseudobutylène qui, d'ailleurs, peut être séparé, n'est pas gênante; cependant, pour améliorer le rendement, on a mis au point plusieurs méthodes permettant de le transformer en butadiène, soit directement par déshydrogénation à 700-800° au moyen d'oxydes peu réductibles :



soit en passant intermédiairement par le dichloro-2,3-butane :



La polymérisation du butadiène se fait en présence de sodium, de catalyseurs organiques et de diluants.

La méthode de Lebedew permet d'obtenir actuellement 350 kg. de caoutchouc SKB par tonne d'alcool mise en œuvre. Ce caoutchouc de butadiène n'est pas utilisé exclusivement en mélange avec le caoutchouc naturel, comme c'est le cas en Allemagne pour les bunas 85 et 115; il sert directement à la fabrication de divers objets, tels que des pneus et des chaussures.

Les usines russes produisent aussi des interpolymères. entre autres, celui de butadiène et d'isobutylène. En outre, depuis 1935, elles fabriquent, sous le nom de « sovprène », un caoutchouc de chloroprène, préparé suivant les grandes lignes de la méthode américaine.

On ne peut se faire une idée exacte de la valeur de ces caoutchoucs puisqu'ils ne sortent pas de Russie et qu'il est impossible de se procurer des échantillons. Il semble, d'après les données officielles, que leurs caractéristiques sont moins satisfaisantes que celles des marques allemandes correspondantes. Toutefois, d'année en année, la valeur des produits, de même que le volume de la production sont en progrès.

Voilà, résumées, les réalisations industrielles en matière de caoutchouc de synthèse, dérivant des composés divinyliques. Mais, si on fait le point de la situation en ce début de 1939, on constate que l'intérêt pour le caoutchouc synthétique continue à s'étendre et que dans de nombreux pays on s'occupe, non seulement de son utilisation, mais encore de sa production malgré le prix de revient élevé des produits fabriqués jusqu'à présent, aussi bien aux Etats-Unis, qu'en Allemagne et en Russie. Cela s'explique par les considérations suivantes :

Il y a tout d'abord les états vivant en économie fermée qui tendent à supprimer leurs achats de caoutchouc naturel pour éviter des sorties de devises; c'est ce qui se passe déjà en Allemagne et en Russie; le Japon et l'Italie ont fait dans le même but, au cours des deux dernières années, un effort financier important pour créer

l'industrie du synthétique et pour la protéger ; les prix de revient n'entrent plus en ligne de compte, les nécessités de l'autarchie prennent toute autre considération.

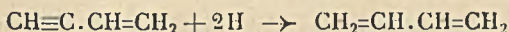
Puis, d'autres pays, parmi lesquels, même des producteurs comme l'Angleterre et la France, sont obligés de disposer de procédés et d'installations leur permettant de mettre rapidement en marche une fabrication de synthétique, à partir de matières nationales, en prévision d'une guerre qui rendrait difficile ou même momentanément impossible, leur ravitaillement en caoutchouc naturel.

Enfin, partout, l'industrie réclame des produits ayant les propriétés générales du caoutchouc naturel, avec une résistance accrue vis-à-vis de telle ou telle intervention.

Peut-on dégager une tendance dans les recherches et les moyens proposés actuellement ou déjà mis en œuvre pour satisfaire cet intérêt général témoigné au caoutchouc synthétique ?

Dans le domaine des caoutchoucs divinylés, on continue à s'occuper exclusivement des dérivés du chloroprène et du butadiène. C'est ainsi que les Imperial Chemical Industries ont acheté les licences de fabrication du néoprène pour l'Angleterre où on fabrique ce produit depuis quelques mois et que l'attention a été attirée, dans de nombreux pays par la synthèse du butadiène, à partir de l'alcool éthylique, malgré toutes les difficultés que comporte l'obtention d'un produit pur ; c'est le cas par exemple pour la Pologne, où un premier caoutchouc de butadiène a été mis sur le marché en décembre dernier sous le nom de « kher ».

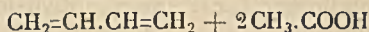
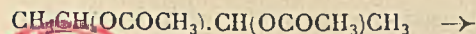
Par ailleurs, on semble fonder de grands espoirs sur de nouveaux procédés de cracking déshydrogénant permettant d'améliorer considérablement le rendement en butadiène à partir des hydrocarbures. On poursuit aussi l'étude de l'hydrogénation sélective du monovinylacétylène :



Cherchant dans une autre voie, j'ai eu recours au butylène glycol-2,3  $\text{CH}_3.\text{CHOH}.\text{CHOH}.\text{CH}_3$ , composé qui prend naissance dans certaines fermentations de jus sucrés et qui est commercial depuis quelques années. Contrairement au butylène-glycol-1,3, qui est à la base du procédé industriel allemand de fabrication des bunas, le butylène-glycol-2,3 ne conduit pas au butadiène par simple déshydratation, il donne de la méthyléthylcétone :



j'ai pu tourner la difficulté en passant par l'intermédiaire d'esters de ce glycol qui sont décomposés par voie catalytique, c'est ainsi que le diacétate conduit facilement au butadiène :



au cours de ces essais, le procédé a été breveté par les I. C. I. (29). J'ai pu, plus récemment, mettre au point une autre méthode simple de préparation du butadiène par une voie un peu différente mais toujours à partir de dérivés du même glycol.

### POLYSULFURES ORGANIQUES ET OLÉFINES POLYMÉRISÉES.

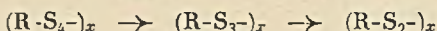
Dans la recherche et la fabrication de caoutchoucs présentant des résistances spéciales à certaines interventions on a de plus en plus recours, en dehors de la série divinylrique, à des composés que j'ai nommés au début de cet exposé et dont l'intérêt n'est apparu qu'assez récemment : il s'agit de polymères de certains polysulfures organiques et d'oléfines hautement polymérisées.

Les polymères de polysulfures résultent de l'action de solutions aqueuses de polysulfures alcalins ou alcalino-terreux, à une température voisine de 100°, sur des dihalogénures organiques (30). C'est ainsi qu'en partant du dichlorure d'éthylène  $C_2H_4Cl_2$ , on isole une masse jaune de formule globale  $(.C_2H_4.S_4)_x$ , donc un tétrasulfure, constitué par une longue chaîne d'unités  $.CH_2.CH_2.S.S.$  avec des

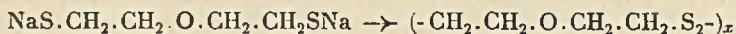


groupes  $.SH$  terminaux (31). Comme le lavage de ces masses est difficile, il y a avantage à effectuer la condensation en présence d'agents émulsionnants et de colloïdes protecteurs, de manière à ce que le dihalogénure soit finement divisé avant d'entrer en réaction ; on obtient ainsi une espèce de latex coagulable.

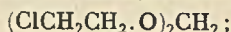
On s'est rendu compte qu'on peut éliminer facilement une partie du soufre lié au polymère, par action de sulfure de sodium, de soude caustique ou de sulfite (32) :



et qu'on obtient des tri- et des disulfures dont les propriétés mécaniques sont très supérieures à celles des tétrasulfures. Ces di- et trisulfures ne se forment pas directement par action, respectivement de di- ou de trisulfures alcalins, sur les dihalogénures, on peut, par contre, les obtenir suivant la méthode de Patrick (33) par oxydation des dimercaptides :



Ces polymères sont fabriqués dès maintenant dans divers pays sous les noms, d'éthanite en Belgique, de thionite au Japon, de thiocols aux Etats-Unis, de vulcaplas en Angleterre, de perdurènes et thioplastes en Allemagne. Le perdurène G, par exemple, est formé à partir de l'éther éthylique- $\beta$ . $\beta$ -dichloré  $ClCH_2.CH_2.O.CH_2.CH_2Cl$  et le perdurène H à partir du diéthylformal- $\beta$ . $\beta$ -dichloré :



le perdurène SP est la suspension aqueuse du perdurène H et le perdurène L est une combinaison spéciale de perbutane et de perdurène.

Tous ces polysulfures polymérisés, additionnés de charges et d'accélérateurs, perdent leur plasticité par simple chauffage à des températures comprises entre 130 et 150° ; ils subissent une espèce de vulcanisation et deviennent élastiques (34). Dans cet état, ils possèdent une résistance remarquable vis-à-vis des essences, des huiles et matières grasses, du vieillissement, ils sont peu combustibles, mais ils sont sensibles au froid et à la chaleur et leur odeur pénétrante, difficile à masquer, rend quelquefois leur emploi impossible.

Quant aux oléfines polymérisables, la seule qui ait conduit jusqu'ici à un produit commercial est l'isobutylène  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{C} = \text{CH}_2$ . Ses polymères sont nommés « Oppanols » en Allemagne et « Vistanex » aux États-Unis. Il s'agit de masses incolores, de poids moléculaires compris, entre 15000 et 200000 ; les hauts polymères de poids moléculaire supérieur à 100000, comme les oppanols B 100 et B 200, se comportent comme le caoutchouc, sans nécessiter de vulcanisation. Ils sont intéressants par suite de leur caractère paraffinique qui leur confère une stabilité extraordinaire vis-à-vis des réactifs chimiques agressifs, tels qu'acides et alcalis concentrés. De plus, ils conservent leur élasticité jusqu'à -40° ; ils ne vieillissent pas, ils sont insipides et inodores.

En résumé, de nombreux composés, groupés sous la dénomination de caoutchoucs de synthèse, possèdent des propriétés les rendant aptes à remplacer le caoutchouc naturel ; toutefois, en période de stabilité générale, leur emploi reste limité par suite du fait que l'un des facteurs dominants du marché libre, le prix de revient, est fortement en faveur du caoutchouc naturel.

On peut compter cependant, sur un accroissement de la consommation des caoutchoucs de synthèse par suite du développement ininterrompu de l'industrie et de l'ouverture continuelle de nouveaux débouchés.

Je tiens en terminant, à remercier le grand spécialiste américain de la chimie du caoutchouc naturel et de synthèse, M. Ira Williams, qui a eu l'amabilité de me donner son point de vue sur la situation actuelle du caoutchouc synthétique ainsi que M. R. N. Wallach, l'industriel américain dont la générosité a permis la création à Mulhouse de notre laboratoire du caoutchouc.

#### BIBLIOGRAPHIE.

(1) C. O. WEBER, *Ber.*, 1900, 33, 785 ; « The Chemistry of India Rubber », London 1902.

(2) M. KATZ, *Naturwiss.*, 1925, 13, 410.

(3) E. A. HAUSER et H. MARK, *Koll. Z.*, 1926, 22, 64. — H. MARK et G. SUSICH, *Koll. Z.*, 1928, 22, 64. — W. LOTMAR et K. H. MEYER, *Sitzber. Akad. Wiss. Wien II b*, 1936, 145, 721.

(3) H. MARK et K. H. MEYER, « Aufbau der Hochpolymeren organischen Naturstoffe », Leipzig 1930.

(4) H. STAUDINGER, *Hochmolekulare Verbindungen*, Berlin 1932.

(5) K. H. MEYER et Y. Go, *Helv. Chim. Acta*, 1934, 17, 1081. — K. H. MEYER et G. V. PANKOW, *Helv. Chim. Acta*, 1936, 19, 930.

- (6) K. H. MEYER, *Chemistry Industry*, 1938, 57, 439. — K. H. MEYER, G. v. SUSICH, E. VALKO, *Koll. Z.*, 1932, 59, 208. E. GUTH et MARK, *Monatsh.*, 1934, 65, 93. — W. KUHN, *Koll. Z.*, 1936, 76, 258. — K. H. MEYER et C. FERRI, *Helv. Chim. Acta*, 1935, 18, 570; 1936, 19, 694; *Pflügers Archiv.*, 1936, 238, 8. — C. FERRI, *Helv. Chim. Acta*, 1937, 20, 1393. — H. PELZER, *Monatsh.*, 1938, 71, 444. — H. DOSTAL, *Monatsh.*, 1938, 71, 144; *Sitzungsber. Akad. der Wissensch. in Wien*, 1938, 146, 755 et 792.
- (7) G. BOUCHARDAT, *C. R.*, 1879, 89, 1117.
- (8) TILDEN, *J. Chem. Soc.*, 1884, 62, 411; *Chem. News.*, 1891, 63, 265.
- (9) D. R. P. 231806 (1909).
- (10) MATTHEWS et STRANGE, E. P. 24790 (1910).
- (11) MATTHEWS et STRANGE, E. P. 4572 (1910). — MATTHEWS, BLISS et ELDERS, E. P. 17234 (1912).
- (12) A. FERNBACH et STRANGE, E. P. 15204 (1911). U. S. P. 1044368 et 1044446 (1913).
- (13) W. H. PERKIN, *J. Soc. Chem. Ind.*, 1912, 31, 616.
- (14) Br. français 459055 (1912). — A. HOLT, *Z. angew. Chem.*, 1914, 27, 153.
- (15) D. R. P. 65221 (1912). — K. GOTTLÖB, *Gummi-Ztg.*, 1916, 30, 326.
- (16) G. S. WHITBY et J. R. KATZ, *Ind. Eng. Chem.*, 1933, 25, 1204.
- (17) G. DUISBERG, *Z. angew. Chem.*, 1918, 31, 242. — F. HOPMANN, *Mitt. schles. Kohlenforschungsinst. Kaiser Wilhelm-Ges.*, 1925, 2, 235.
- (18) K. ZIEGLER, *Chem. Z.*, 1938, 17, 367.
- (19) G. V. SCHULTZ, *Ergeh. der exakt. Naturwiss.*, 1938, 17, 367.
- (20) J. B. CONANT et C. O. TONGBERG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1930, 52, 1659. — P. W. BRIDGMAN et J. B. CONANT, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 1929, 15, 680. — H. PLAUSON et J. A. VIELLE, E. P. 156116 (1920). — TRAUM, D. R. P. 329593 (1920). — H. W. STARKWEATHER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1934, 56, 1870.
- (21) G. S. WHITBY et W. GALLAY, *Can. J. Research.*, 1932, 6, 280.
- (22) W. H. CAROTHERS, *Ind. Eng. Chem.*, 1934, 26, 30. — IRA WILLIAMS, « Polymérisation » New-York 1937, p. 772.
- (23) W. H. CAROTHERS, I. WILLIAMS, A. M. COLLINS et J. E. KIRBY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1931, 53, 4203.
- (24) J. A. NIEUWLAND, W. S. CALCOTT, F. B. DOWNING et A. S. CARTER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1931, 53, 4197. — J. A. NIEUWLAND, U. S. P. 1811959 (1931).
- (25) W. H. CAROTHERS, BERCHET et COLLINS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1932, 54, 4066.
- (26) IRA WILLIAMS, U. S. P. 1950436 (1934).
- (27) LEBEDEV, *J. Chim. Gén. Russe*, 1933, 65, 6, 609.
- (28) L. DENIVELLE, *C. R.*, 1939, 203, 1024.
- (29) Imp. chem. Ind. Rowland Hill et Elias Isaacs, E. P. 483.989.
- (30) J. C. PATRICK, U. S. P. 1923392 (1933).
- (31) S. MARTIN et J. C. PATRICK, *Ind. Eng. Chem.*, 1936, 28, 1147.
- (32) BECKER et SPIELBERGER, E. P. 458781 (1935).
- (33) J. C. PATRICK, E. P. 465786 (1935).
- (34) J. C. PATRICK, *Trans. Faraday Soc.*, 1936, 32, 353.

## EXTRAIT DES PROCÈS VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 7 JUILLET 1939.

*Présidence de M. G. DUPONT, Président.*

Le procès-verbal de la séance précédente est adopté.

Sont nommés Membres de la Société Chimique :

MM. BRUNEL, HAMMEL, de VILLOUTREYS, LEDERER, GRAMMATI-  
CAKIS.

Sont présentés et nommés Membres :

MM. BOTTIER (Raymond), Ingénieur E. S. F., Licencié ès Sciences, 13, square Montsouris, Paris (XIV<sup>e</sup>), présenté par M<sup>me</sup> MATHIEU-LÉVY et M. GUICHARD.

GOTTLIEB (Ignacy), Docteur ès Sciences, Villa des Orangers, 9, rue de la Poste, Monaco, présenté par MM. DELABY et CHAMPETIER.

WAGNER (André), Professeur suppléant à l'École de Médecine et de Pharmacie de Limoges, 20, rue Jean-Jaurès, Limoges (Haute-Vienne), présenté par MM. VOLMAR et CORDIER.

GAND, Professeur à l'École normale d'Instituteurs d'Aix-en-Provence, présenté par MM. TIAN et RAYMOND.

AMIR (Mohammed), Licencié ès Sciences, Ingénieur-Chimiste, I. C. M., Institut de Chimie de Montpellier (Hérault), présenté par MM. GAY et VIÈLÈS.

LITVAC (Haïca), Ingénieur-Chimiste, 12, rue Martin-Bernard, Paris (XIII<sup>e</sup>), présenté par MM. CHAUVENET et VALENSI.

LASSAUSSE, Professeur à l'École de Médecine de Nantes, présenté par MM. BOUZAT et SCHMITT.

Des plis cachetés ont été déposés : N<sup>o</sup> 790 par MM. A. LESPAGNOL et P. LAMOUR (28 juin), n<sup>o</sup> 791 par MM. M. POLONOVSKI et H. LECOQ (5 juillet).

La Société a reçu les ouvrages suivants :

*La pratique de la microanalyse organique quantitative*; par A. FRIEDRICH, de l'Université de Vienne. Traduit de l'allemand par A. LACOURT. Préface de Ch. CIMERMAN, privat-docent de l'Université de Genève. Dunod éditeur, Paris, 1939.

*Sur quelques dérivés de l'acétone-chloroforme. Contribution à*

*l'étude de la transposition allylique.* Thèse de doctorat de l'Université de Strasbourg. Imprimerie Touloire, Toul, 1939.

M. J. P. MATHIEU, au nom de M<sup>lle</sup> CORNEVIN et au sien, communique sur le *Spectre Raman de cyanures complexes.*

Etude de la fréquence et de la polarisation des raies Raman des cyanures complexes de Fe, Co, Ni, Rh, Pd, Ir, Pt. Application de la théorie. Relations avec la structure moléculaire.

M. GUILLEMONAT expose *la loi et le mécanisme de l'action de l'anhydride sélénieux sur les carbures éthyléniques.*

L'action de l'anhydride sélénieux sur les carbures éthyléniques n'avait été étudiée que sur quelques carbures disparates. Au cours d'un travail d'ensemble les lois de cette action ont été dégagées pour les différents types de carbures éthyléniques. Le résultat peut s'énoncer : l'oxydation porte sur l'atome de carbone situé en  $\alpha$  du carbone éthylénique le plus substitué, les radicaux se classant par rang de réactivité décroissante en :  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}-$ . Un mécanisme probable de l'oxydation par l'anhydride sélénieux est donné, fondé sur l'obtention expérimentale d'un sélénure diéthylénique intermédiaire.

M. Didier BERTRAND fait un exposé *sur une méthode de dosage de très petites quantités de molybdène applicable aux milieux biologiques.*

Cette méthode est basée sur la séparation préalable du molybdène à l'aide du sel d'ammonium de la nitrosophénylhydroxylamine (cupferron), en opérant dans des conditions de  $p_{\text{H}}$  déterminées et en effectuant l'extraction du sel cupferron-molybdène avec le chloroforme. Puis sur le dosage colorimétrique, en utilisant un électrophotomètre, après transformation du métal en sulfure. Cette méthode permet de doser jusqu'à la limite inférieure de 0,002 mg. de molybdène dans 100 g. de matière sèche.

M. le chanoine PALFRAY, en son nom et ceux de MM. H. GAULT et Hsu, fait une communication *Sur la pyrolyse des acides gras.*

L'un de nous, M. H. Gault, a chargé un de ses élèves, P. T. Hsu, d'un travail sur la pyrolyse des carbures normaux saturés.

Or, par des travaux remontant à plusieurs années, nous savions que dans l'hydrogénation catalytique, en présence de nickel, d'un alcool secondaire, tel que le tétrahydroionol, on observait, à 270°, une déshydratation complète, suivie d'une hydrogénation immédiate, si bien qu'on aboutissait au carbure saturé correspondant (J. Kandel, *C. R.*, 1937, **205**, 63). Déjà auparavant, dans l'hydrogénation catalytique des esters d'huiles essentielles, nous avons remarqué qu'il se formait toujours, à côté de l'alcool attendu, un carbure (L. Palfray et S. Sabetay. Congrès de Chim. Ind. de



Bruxelles, n° spécial, 1935, p. 762). Pour mieux préciser le phénomène, nous avons alors pris, comme objet d'étude, un ester défini, le laurate d'éthyle (L. Palfray et S. Sabetay, *Bull. Soc. Chim.*, 1936, **3**, 683). A 230-240°, nous avons obtenu, à côté de l'alcool laurique, un carbure qui présentait les constantes :

$$\text{Eb}_{12} : 79\text{-}81^\circ, d_4^{15} = 0,7679, n_D^{20} = 1,4232.$$

Nous avons indiqué, dès lors, notre intention de poursuivre cette étude de l'hydrogénation et des esters et des alcools.

Pour obtenir le carbure dont M. Gault avait besoin, nous avons espéré qu'on pourrait appliquer à un alcool primaire la méthode qui nous avait si bien réussi avec le tétrahydroionol.

Or, en partant d'un dodécanol très pur : F. 240°, nous avons constamment obtenu un carbure saturé que nous avons identifié, par ses constantes, avec l'indécane :

$$\text{Eb}_{15} : 81^\circ, d_4^{20} = 0,7403, n_D^{20} = 1,4181$$

alors qu'on trouve, dans la littérature :

$$\text{Eb}_{15} : 81^\circ, d_4^{20} = 0,7404, n_D^{20} = 1,4173.$$

Nous avons aussitôt résolu de soumettre aux mêmes conditions divers alcools, de C<sub>8</sub> à C<sub>18</sub> en particulier, pour voir si le phénomène était général.

Mais entre temps, nous avons eu connaissance tout dernièrement, d'un court mémoire, publié par Eto Mugishima, dans (*J. of the Soc. of Chem. Ind. of Japan*, 1939, n° 1, p. 1813) où l'auteur annonce que, par hydrogénation catalytique, sur Ni Raney, du laurate ou du palmitate de méthyle, il obtient l'undécane et le pentadécane. De même, l'hydrogénation de la cire du Japon ou du spermaceti aboutit au carbure saturé correspondant, mais à 1° C de moins. L'auteur ne donne d'ailleurs, à ce sujet, aucune constante.

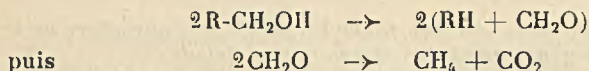
Il se réfère (sans indication de source) à Adkins (dont nous avons retrouvé le mémoire sous forme d'une courte « Communication to the Editor » : Br. Wojcik et H. Adkins *J. Amer. Chem. Soc.*, 1933, **55**, 1293), où il est dit, que par hydrogénation sur Ni, de divers alcools saturés, tels que C<sub>12</sub>, C<sub>14</sub>, C<sub>18</sub>, on aboutit au carbure saturé à 1° C de moins. Là non plus, il n'y a pas de constantes, mais bien une explication du mécanisme, qui serait une hydrogénolyse :



Or, non seulement nous avons donné les constantes, dans le cas de l'undécane, mais nous ne pouvons pas nous rallier à l'interprétation invoquée. En effet, non seulement nous avons obtenu les

mêmes résultats en présence de Ni et d'hydrogène, mais encore nous sommes arrivés au même carbure en atmosphère d'azote, avec ou sans nickel.

Il s'agirait donc, non pas d'une hydrogénolyse mais bien d'une pyrolyse, et comme l'analyse des gaz nous a révélé la présence constante de  $\text{CO}_2$  dans le gaz brut, et que nous y avons parfois caractérisé nettement  $\text{CH}_2\text{O}$ , nous pensons qu'on peut écrire :



De fait, la combustion du gaz, débarrassé de  $\text{CO}_2$ , nous redonne  $\text{CO}_2$ . En faisant varier la température de  $150^\circ$  à  $285^\circ$ , nous avons constaté qu'aux basses températures on avait un peu de carbure et beaucoup d'alcool.

Cela étant, nous pensons pouvoir revendiquer une certaine priorité sinon sur l'obtention d'un carbure à  $1^\circ \text{C}$  de moins que l'alcool de départ, du moins sur la précision des résultats, les conditions nécessaires et suffisantes et l'interprétation du mécanisme de la réaction.

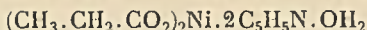
Nous nous proposons de continuer ces recherches, tant sur la pyrolyse des alcools que sur la pyrolyse des carbures.

## Société chimique de France. — Section de Toulouse.

SÉANCE DU 17 MAI 1939.

*Présidence de M. HERVIEUX.**Propionate de nickel pyridiné, par E. BERNADOU.*

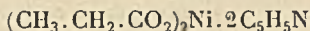
M. F. CAUJOLLE indique que M. E. BERNADOU a isolé une combinaison d'addition de la pyridine au propionate de nickel par évaporation lente à 18° d'une solution saturée de propionate de nickel dihydraté dans de la pyridine. Le produit brut, lavé à l'éther de pétrole, forme une masse cristalline bleu ciel; il répond à la constitution :



il présente une tension de dissociation appréciable dès la température ordinaire.

Ce pyridinate est soluble dans l'eau, l'alcool, le glycol, l'acétate d'éthyle, le chloroforme et l'huile d'olives.

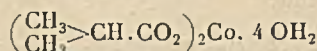
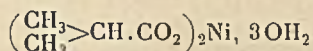
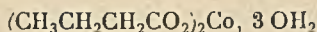
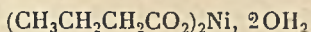
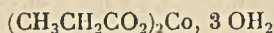
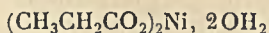
Par évaporation d'une solution saturée de propionate de nickel anhydre dans la pyridine, E. Bernadou a isolé le pyridinate anhydre :



qui présente les mêmes caractères de solubilité que le pyridinate monohydraté.

*Sur les sels de nickel et de cobalt des acides gras saturés inférieurs, par F. CAUJOLLE*

*Sels hydratés.* — L'action directe des acides propionique, butyrique et isobutyrique, étendus d'eau, sur les hydroxydes de nickel et de cobalt permet d'obtenir, par concentration au-dessous de 40° des sels très bien cristallisés; les cristaux, essorés et séchés par la méthode de Guye et Tsakalotos, conduisent aux combinaisons définies ci-après :



Les valérianates et isovalérianates de nickel et de cobalt hydratés n'ont pu être obtenus à l'état pur.

*Sels anhydres.* — Par déshydratation entre 100° et 120°, les acétates et propionates de nickel et de cobalt hydratés conduisent à des sels anhydres impurs, contenant toujours les hydroxydes métalliques correspondants. Il en va de même des sels homologues en C<sub>4</sub> et C<sub>5</sub>.

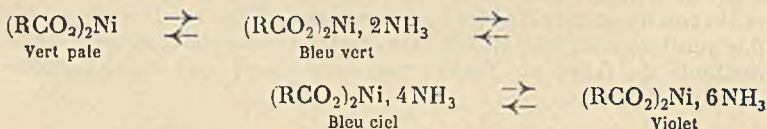
Par contre les acétates hydratés et leurs homologues en C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> et C<sub>5</sub> chauffés dans le vide à 50° conduisent régulièrement aux sels anhydres correspondants purs.

Les formiates de nickel et de cobalt hydratés se déshydratent entièrement à 120° sans réactions secondaires.

Les sels des acides en C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> se dissolvent bien dans les alcools en C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>5</sub>, dans le glycol, l'éthylglycol, la glycérine et les acides gras saturés en C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> et C<sub>3</sub>. Ils sont insolubles dans le sulfure de carbone, l'éther de pétrole, le chloroforme et l'éther, qui dissolvent par contre les sels des acides valérianique et isovalérianique.

*Ammoniacates des sels de nickel des acides gras saturés inférieurs, par F. CAUJOLLE.*

L'ammoniac pur et sec réagit très facilement sur les sels de nickel anhydres des acides gras saturés de C<sub>1</sub> à C<sub>5</sub>, la réaction est exothermique : la couleur du sel passe du vert pâle au bleu vert, puis au bleu ciel ; en refroidissant à 0° la fixation de l'ammoniac se poursuit lentement et le produit final est violet clair ; le terme de la réaction est régulièrement une hexammine. La dissociation des hexammines est notable à la température ordinaire, la tension de dissociation atteint une atmosphère à 38° pour (HCO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Ni, 6NH<sub>3</sub>, à 39° pour (CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Ni, 6NH<sub>3</sub>, à 27° pour (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Ni, 6NH<sub>3</sub>, etc. Les tétrammines sont plus stables, ainsi la tension de dissociation de (HCO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Ni, 4NH<sub>3</sub> atteint une atmosphère à 135°, celle de (CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Ni, 4NH<sub>3</sub> à 85°. Les changements de coloration observés au cours de l'ammination se reproduisent en sens inverse au cours de la dissociation, ils peuvent se schématiser ainsi :



Tous les ammoniacates ainsi préparés se détruisent au contact de l'eau.

Un mémoire détaillé paraîtra ultérieurement au *Bulletin*.

*Ammoniacates des sels de cobalt des acides gras saturés inférieurs*, par F. CAUJOLLE.

L'ammoniac pur et sec réagit énergiquement sur les sels de cobalt des acides gras saturés inférieurs ; la réaction est exothermique. En l'absence d'oxygène, elle conduit à des ammoniacates de couleur variant de brun foncé au brun jaune clair ; à l'inverse de ce qu'il est permis d'observer avec les sels correspondants de nickel, on ne parvient pas toujours à préparer le dérivé hexamminé, même en prolongeant l'action de l'ammoniac à 0°. Les dérivés  $(\text{HCO}_2)_2\text{Co}, 6\text{NH}_3$  et  $(\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CO}_2)_2\text{Co} 6\text{NH}_3$  ont pu être isolés avec certitude.

La dissociation des hexamines conduit à des ammines inférieures, dont l'étude est en cours.

Les ammoniacates hexamminés et leurs homologues inférieurs sont détruits par l'eau, ils sont vulnérables à l'action de l'oxygène en présence d'humidité.

Un mémoire détaillé paraîtra ultérieurement au *Bulletin*.

*Le dosage de l'azote des thiocyanates par la méthode de Kjeldahl.*

P. VALDIGUIÉ étudie, dans le dosage de l'azote par la méthode de Kjeldahl, la transformation des thiocyanates en sels d'ammonium. En solution pure comme en milieu organique complexe, l'azote thiocyanique est incomplètement transformé en azote ammoniacal. Le chauffage en milieu sulfurique provoque des pertes d'azote, à l'état de composés volatils (acide thiocyanique, acide cyanhydrique), que l'on ne peut suffisamment éviter malgré divers artifices. Le sélénure de mercure et l'oxalate de K sont les catalyseurs de minéralisation qui donnent les résultats les moins imprécis ; l'erreur moyenne commise est cependant de l'ordre de 200/0. La méthode de Kjeldahl ne peut donc pas doser avec précision l'azote thiocyanique.

*Examen spectrographique de résidus secs d'eaux minérales.*

M. BRUSTIER communique les résultats de l'examen spectrographique de résidus de certaines eaux minérales du Tarn et de l'Aude. Cet examen a été pratiqué entre 7000 Å et 2200 Å ; dans la région visible, on a utilisé comme support des électrodes en Mg pur.

L'étude de l'eau de Lacaune (Tarn) source Bel-Air, a permis de déceler la présence, en plus des métaux alcalins ou alcalino-terreux trouvés à l'analyse chimique, de :

Ag, Cu, Pb, Sr ; la présence de Li signalée dans des analyses précédentes à l'état de traces, n'a pas été confirmée.

L'examen du résidu sec de l'eau de Rennes-les-Bains, source du Bain de la Reine (eaux sulfatées et chlorurées sodiques), indique

la présence, outre les éléments métalliques signalés antérieurement, de Sr, Cu ainsi que celle de traces de Bi et de Ni.

*Sur le spectre d'absorption dans l'U.-V. de la nicotine,*  
par MM. V. BRUSTIER, F. CAUJOLLE et P. BLANC.

Le spectre d'absorption de la nicotine a été étudié par Hartley (1) en 1885, puis par Dobbie et Fox (2) en 1913 et plus tard en 1929 par Lowry et Lloyd (3).

Hartley indique que la nicotine présente en solution alcoolique une absorption continue, qui, sous une forte épaisseur, commence vers 3130 U. A., et sous des épaisseurs plus faibles vers 2800 U. A.

Dobbie et Fox ont trouvé une bande d'absorption dont le maximum est situé vers 2600 Å pour une solution alcoolique N/5000 sous 56 m/m d'épaisseur. Lowry et Lloyd ont examiné la nicotine en solution cyclohexanique et en solution aqueuse; ils signalent l'existence d'une seule bande dont le maximum se trouve, pour la solution aqueuse, à 2640 U. A., et pour la solution dans le cyclohexane à 2650 U. A., avec des coefficients d'extinction dont les logarithmes sont 2,49 pour la solution aqueuse et 3,40 pour la solution cyclohexanique.

Nous avons repris l'étude du spectre dans l'U.-V. de solutions aqueuses de nicotine N/1000 et N/5000. La nicotine utilisée, très pure (nicotine Merk) venait d'être fraîchement distillée sous pression réduite, en atmosphère d'azote.

Nous avons d'abord réalisé une étude quantitative du spectre, en utilisant comme source lumineuse une lampe à hydrogène.

Nous avons observé la présence de 3 bandes fines pour des épaisseurs variant de 1 à 40 mm. avec une solution N/1000.

Nous avons en outre déterminé les coefficients d'extinction moléculaires en différents points, ce qui nous a permis d'établir les caractéristiques des 3 bandes observées; la largeur moyenne de chacune d'elle est de 50 Å environ :

I	{	Max. = 2684,8	E = 4700	log. E = 3,67
		Min. 2650,7	2800	3,44
II	{	Max. 2612	5020	3,70
		Min. 2570	2900	3,46
III	{	Max. 2543,3	4800	3,68
		Min. 2523	1550	3,19

En comparant le spectre U.-V. de la nicotine à celui de la pyridine, au noyau de laquelle on rattache cet alcaloïde, on voit que la nicotine est plus absorbante que la pyridine, sauf au début de l'U.-V., en outre les 3 bandes de la nicotine sont nettement décalées vers l'U.-V. par rapport aux 5 bandes étroites de la pyridine.

(1) HARTLEY, *Phil. tran.*, 1885, 476, 471.

(2) DOBBIE et FOX, *J. Chem. Soc.*, 1913, 103, 1198.

(3) LOWRY et LLOYD, *J. Chem. Soc.*, 1929, 1, 1876.

La formule de constitution de la nicotine donnée par Pictet non seulement ne permet pas de prévoir ce résultat, mais n'explique pas les caractères d'analogie que l'on peut relever entre la position des bandes de la nicotine et celle des 3 bandes 2547, 2611 et 2682 du benzène.

Ainsi le spectre U.-V. de la nicotine fait poser peut-être à nouveau la question de la constitution moléculaire de cet alcaloïde. Quoiqu'il en soit pour le moment, nous retiendrons seulement ;

1° Que le spectre de la nicotine présente 3 bandes fines, qui peuvent servir utilement à son identification ;

2° Que cet alcaloïde étant très absorbant pour l'U.-V., on a ainsi un procédé de recherche analytique très sensible.

*Sur l'analyse qualitative et quantitative « in situ »  
au moyen des rayons X, par M. Marcel PATRY.*

L'utilisation du rayonnement monochromatique  $K_{\alpha}$ Cu obtenu au moyen d'un monochromateur courbe en quartz et l'application d'une technique dérivée de celle de Guinier ont permis l'analyse « in situ » de mélanges complexes industriels tels que les engrais composés et les catalyseurs.

L'élimination du fond continu, la quantité relativement importante de substance frappée par le faisceau de rayons X, la focalisation du rayonnement diffracté, donnent à cette méthode une sensibilité pour l'analyse qualitative et une précision pour l'analyse quantitative très supérieures à celles obtenues avec les montages antérieurs.

On a pu identifier dans les engrais composés — avec des temps de pose de l'ordre de 24 heures — des composés présents dans le mélange à des teneurs inférieures à 3 0/0. La qualité des clichés obtenus permet d'utiliser pour l'analyse quantitative les enregistrements microphotométriques. On compare donc — comme pour les autres techniques spectrographiques plus usuelles — les enregistrements des clichés obtenus avec ceux de mélanges étalons. Dans le cas du nitropotasse industriel (mélange des 6 composés :  $\text{NO}_3\text{NH}_4$ ,  $\text{NO}_3\text{Na}$ ,  $\text{NO}_3\text{K}$ ,  $\text{ClNH}_4$ ,  $\text{ClNa}$ ,  $\text{ClK}$ ) le dosage, par cette méthode, du chlorure de potassium atteint une précision de l'ordre de 5 0/0.

*Etude des combustibles solides au moyen des rayons X.  
Essai de classification, par M. Marcel PATRY.*

Le diagramme d'un combustible solide est constitué — en dehors des raies des impuretés minérales — par un ou plusieurs anneaux larges et flous, correspondant à des raies intenses du diagramme de la cellulose ou de celui du graphite.

On peut, d'après leur diagramme X, classer les combustibles en 3 catégories :

1° *Combustibles cellulosiques.* — Leur diagramme est constitué par des anneaux correspondant tous à des raies du diagramme

de la cellulose (c'est le cas du bois, de la tourbe, de certains lignites) ;

2° *Combustibles graphito-cellulosiques*. — Leur diagramme est constitué par des anneaux correspondant les uns à des raies du diagramme du graphite les autres à des raies du diagramme de la cellulose (la plupart des lignites appartiennent à cette catégorie).

3° *Combustibles graphitiques*. — Leur diagramme est constitué par des anneaux correspondant tous à des raies du diagramme du graphite (c'est le cas des houilles et des combustibles solides artificiels).

Dans certains gisements de lignites (Landes) on trouve côte à côte des échantillons de structures très différentes appartenant à la première et à la seconde catégorie.

Pour les combustibles graphitiques on peut, d'après le nombre et la largeur des anneaux de diffraction, définir une propriété importante, la « graphitation », en relation avec leurs propriétés industrielles les plus importantes (teneur en matières volatiles, qualité du coke, conductibilité électrique). En particulier, l'apparition sur le diagramme de l'anneau correspondant à la raie (110) du graphite caractérise un combustible conducteur de l'électricité (peranthracites, cokes, certains semi-cokes).

*Sur la décomposition thermique du toluène  
et de l'éthylbenzène*, par MM. MIGNONAC et DE LESCURE.

*Sur la déshydratation de l'acétophénone*,  
par MM. G. MIGNONAC et H. DE LESCURE.

---

Séance commune des Sections de Mulhouse, Strasbourg, Nancy

---

LES 26 ET 27 MAI 1939 A VITTEL.

Présidences de MM. COURTOT, LICHTENBERGER et CORDIER.

*Les alcaloïdes du fenugrec : la trigonelline*,  
par MM. Y. VOLMAR et W. FURST.

La graine de fenugrec est utilisée comme aliment de réserve depuis la plus haute antiquité, mais sa composition chimique n'a été étudiée qu'en 1885 par Jahns (*Ber*, t. 18, p. 2523.) qui y a mis



en évidence la présence de deux alcaloïdes la choline et la trigonelline. Cette dernière dont la synthèse a été réalisée par Hantzch à partir de l'acide nicotique, a été jusqu'à ce jour imparfaitement étudiée, ses propriétés et ses sels étant mal connus.

La méthode indiquée par Jahns pour retirer les alcaloïdes du fenugrec était longue et pénible ; les auteurs ont mis au point une technique nouvelle et simple consistant à deshuiler d'abord la graine pulvérisée à l'éther, à éliminer ensuite les résines avec du benzène, puis en utilisant les différences de solubilité notables de deux alcoïdes dans l'eau et l'alcool absolu à obtenir par percolation successive dans les deux dissolvants :

1) une solution alcoolique de choline pure ;

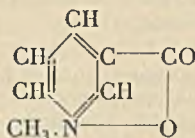
2) une solution aqueuse de trigonelline pure, cet alcaloïde étant insoluble dans l'alcool absolu.

Dans chacune de ces solutions, l'alcaloïde a pu être précipité quantitativement à froid par le sel de Reinecke. Ces reineckates redissous dans l'eau bouillante, et traités successivement par le sulfate d'argent et le chlorure de baryum, ont régénéré les alcaloïdes à l'état de pureté.

Les auteurs ont ensuite préparé à l'état cristallisé un certain nombre de sels de trigonelline encore inconnus ou mal connus, dont ils ont déterminé la composition, la forme cristalline et les propriétés : Chlorhydrate-picrate-picrolonate-silicotungstate-phosphotungstate-phosphomolybdate-periodure-iodobismuthate-iodomercurate-chloroplatinate-reineckate. Parmi ces sels, les reineckates se sont montrés les plus insolubles à froid.

Cette insolubilité des reineckates de choline et de trigonelline, presque totale à 0°, a été utilisée pour mettre au point un dosage exact des alcaloïdes totaux et de la trigonelline seule dans la poudre de fenugrec.

### La trigonelline

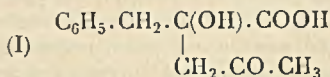


est une bétaine dérivée de l'acide nicotique ; cet acide nicotique est, d'après Simonnet, le constituant essentiel de la Vitamine B 6, il y aurait donc un rapport étroit entre cette Vitamine et la Trigonelline qui faciliterait ainsi l'assimilation des réserves alimentaires : fer, manganèse, phosphates, lécithines contenues en quantité particulièrement élevée dans la graine de fenugrec.

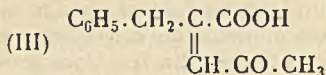
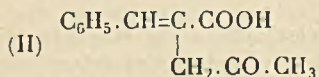
### *Sur l'acide acétone-phénylpyruvique et son produit de deshydratation, par M. P. CORDIER.*

L'auteur rappelle qu'il a montré antérieurement que l'acide phénylpyruvique est susceptible de se condenser avec l'acétone en

milieu alcalin pour donner un composé de céto-lisation dont les propriétés répondent à celles d'un acide alcool cétonique de structure (I) (F. 105°),



et il précise que, comme dans le cas de l'acide acétone-benzylpyruvique, particulièrement étudié par M. J. Bougault, ce corps est déshydraté en milieu acétique sous l'influence de l'acide chlorhydrique en donnant naissance à un acide éthylénique dont la structure peut répondre à l'un des deux schémas suivants (II) ou (III) (F. 94°).



Dans le but de préciser la place de la double liaison l'auteur a essayé d'employer une méthode qui lui avait donné de bons résultats dans le cas de l'homologue supérieur issu de la deshydratation de l'acide acétone-benzylpyruvique obtenu par M. J. Bougault; ce procédé repose sur l'action de l'hypochlorite de sodium sur l'acide éthylénique cétonique dont le groupement  $-\text{COCH}_3$  est transformé en groupement carboxylique avec formation de chloroforme, cette technique avait permis l'obtention des acides phéno-éthylmaléique et phéno-éthylfumarique.

Appliqué à ce cas particulier la méthode donne également, mais avec de plus faibles rendements, les deux acides : acide benzylmaléique (phénylcitraconique) connu (F. 108°) (anhydre F. 66°) et acide benzylfumarique (phénylmésaconique) connu (F. 212°).

L'emploi de l'hypobromite de sodium à la place d'hypochlorite est de beaucoup préférable et ce réactif donne, dans de meilleures conditions, les deux isomères.

Comme dans le cas de l'homologue supérieur la formation de l'acide benzylfumarique est conditionnée par certaines modalités de la préparation et l'auteur a reconnu que le bisulfite de sodium employé pour détruire l'excès d'hypochlorite ou d'hypobromite permet l'obtention des deux isomères, alors que l'emploi d'anhydride arsénieux ne permet d'accéder qu'à l'isomère maléique,

Le bisulfite de sodium semble donc, comme dans le cas de l'acide phénoéthylmaléique, être un agent de transformation du dérivé cis en dérivé cis-trans.

L'auteur signale également une observation concernant le choix du réactif pour réaliser la condensation de l'acide phényl-pyruvique avec l'acétone, il a constaté que, dans les mêmes conditions de réaction, l'association de pyridine au carbonate de potassium annihile complètement la réactivité de l'acide phénylpyruvique sur l'acétone et qu'il se forme dans ce cas uniquement de l'acide di-(phénylpyruvique), l'auteur se propose d'étudier à nouveau et de préciser le rôle exact de l'agent de condensation dans le cas particulièrement indiqué.

*Nouvelle application de la méthode de deshydratation des sels en solution aqueuse, par M. R. ROHMER.*

R. ROHMER a appliqué au sulfate de manganèse la méthode de deshydratation décrite dans sa thèse et déjà employée pour le sulfate de nickel et le sulfate de cobalt.

Un mélange d'eau et d'heptahydrate en excès est agité à une température convenable, 36° par exemple. La densité de la solution saturée varie en fonction de la durée d'agitation. Le diagramme, traduisant cette variation, met en évidence quatre paliers consécutifs, qui correspondent à la formation des hydrates à 5, 4, 2 et 1 mol. g. d'eau. L'heptahydrate subit donc, en solution saturée, une deshydratation presque complète, qui aboutit au monohydrate. Il se forme trois hydrates intermédiaires :

$\text{SO}_4\text{Mn}, 5\text{H}_2\text{O}$ - $\text{SO}_4\text{Mn}, 4\text{H}_2\text{O}$ - $\text{SO}_4\text{Mn}, 2\text{H}_2\text{O}$ , dont la durée d'existence dépend de la température à laquelle on opère. Le phénomène est d'autant plus remarquable qu'il se produit à basse température.

On l'observe dans tout l'intervalle de température compris entre 24° et 45°. Entre ces deux limites la durée de l'expérience varie de 100 jours à une heure environ.

*Sur quelques esters sulfobenzoïques de leucoindigoïdes.*

Note de MM. M. BADER et Ch. STAEBLING.

MM. M. BADER et Ch. STAEBLING ont étudié les modifications que produit la substitution d'un reste arylsulfonique au reste sulfonique dans le comportement des esters obtenus en combinant ces restes avec les énoles leucoindigoïdiques.

Ils ont estérifié notamment le leucoindigo et le leucothioindigo par des acides *p* et *m*- sulfobenzoïques.

Les esters obtenus ne se laissent pas facilement saponifier par les acides, ni oxyder aux oxydants doux, c.-à-d. qu'ils n'ont pas la propriété essentielle qui fait l'intérêt pratique des indigols.

*Dosage colorimétrique du titane au moyen de l'eau oxygénée,*  
par Lucien PINGARD.

L'application du photocalorimètre à cellule TOUSSAINT au dosage du titane par l'eau oxygénée permet de mettre en évidence que ces solutions colorées obéissent à la loi de BEER. Cette méthode permet après un étalonnage facile de l'appareil, d'obtenir des résultats exacts, sans avoir recours à des solutions de comparaison.

*La protection des métaux par voie galvanique,*  
par Jean FRASCH.

Procédé de protection des métaux contre la corrosion par dépôt superficiel d'oxydes de manganèse et de chrome. Ces dépôts sont effectués par des phénomènes d'oxydo-réduction, qui ont lieu lorsqu'on crée une pile entre le métal à protéger et une autre

électrode, avec comme électrolyte une solution saline d'un métal possédant plusieurs degrés de valence, tels que le Cr ou le Mn. Cette méthode de protection « par voie galvanique » est applicable à des assemblages de divers métaux et présente en outre de nombreux avantages sur les procédés classiques par électrolyse, pulvérisation ou plaquage.

*Sur les benzoyl-amino-1-méthylantraquinones homonucléaires,*  
par MM. BATTEGAY et BIGLER.

Dans une première communication les auteurs ont décrit la préparation des diverses  $\alpha$ -benzoyl-aminoanthraquinones qui renferment un groupe méthyle dans le noyau benzénique déjà substitué. Les 3 isomères correspondants ont été comparés, au point de vue de leurs propriétés tinctoriales avec l' $\alpha$ -benzoylaminoanthraquinone sans groupe méthyle, le jaune Algol WG. A cet occasion, il a été souligné que la benzoylamino-1-méthyl-2-antraquinone est presque complètement dépourvue d'affinité vis-à-vis de la cellulose tandis que les isomères avec le groupe méthyle en position 3 ou 4 teignent le coton en un jaune d'intensité normale.

Afin d'expliquer cette différence dans les propriétés tinctoriales les auteurs ont procédé à des mesures du « coefficient de diffusion ». Les mesures ont été faites pour essayer de déterminer la grosseur relative que possèdent les particules ultimes des produits en question, au moment de la teinture, c'est-à-dire lorsqu'ils sont à l'état réduit en milieu alcalin. Les résultats obtenus, en tant qu'ils sont reproductibles, montrent que la vitesse de diffusion de la benzoylamino-1-antraquinone (jaune Algol WG) est nettement plus grande que celle de son homologue avec le groupe méthyle en position 2. On pourrait en déduire que le degré de dispersion des colorants pour cuve au moment de la teinture joue un rôle semblable à celui que certains auteurs admettent, dans le cas des colorants directs pour coton.

Par ailleurs les auteurs ont poursuivi leur étude en préparant les dérivés de la benzoylamino-1-antraquinone renfermant, dans le noyau benzénique déjà substitué, deux, voire trois groupes méthyles. En ce qui concerne les divers isomères diméthylés, il a pu être établi que chaque fois que l'un des deux groupes méthyle se trouve en position ortho du groupe benzoylamino l'affinité envers le coton est nettement inférieure à celle des isomères qui ont été teints dans les mêmes conditions.

Quant au dérivé triméthylé homonucléaire dans lequel un des groupes méthyle se trouve forcément au voisinage immédiat du groupe benzoylamino cette affinité est encore très compromise.

Toujours dans le même ordre d'idées, les auteurs ont préparé des dérivés des mêmes benzoylamino-1-antraquinones dans lesquelles ils remplacent le groupe benzoyle par toute une gamme d'autres radicaux acides tels que *p*-nitrobenzoyle, isophthaloyle, *p,p'*-diphényldicarboxyle, reste de l'acide cyanurique. Il n'est pas douteux que certains d'entre eux, par exemple, le radical *p,p'*-di-

phényldicarboxyle, atténue l'influence désavantageuse du groupe méthyle, en position 2, sur les propriétés tinctoriales.

*Etude thermochimique de la neutralisation.*

Au nom de M. MONDAIN MONVAL, et au sien, M. René PARIS expose ce qui suit :

Les méthodes de volumétrie physico-chimique qui ont rencontré le plus de succès dans leurs applications sont certainement les méthodes électriques (conductométrie-potentiométrie, etc.). Pourtant en ce qui concerne les phénomènes de neutralisation, ce n'est que dans le cas des électrolytes forts que les dosages sont précis et les étapes de neutralisation bien marquées. — Au fur et à mesure que diminue le degré de dissociation, les virages potentiométriques ainsi que les points anguleux des courbes de conductibilité s'estompent et disparaissent même quelquefois totalement. Il devient alors beaucoup plus indiqué d'étudier le mécanisme de la réaction par une mesure de l'effet thermique évolué. Le procédé de calorimétrie simplifiée utilisé sous une forme précédemment décrite (*Bull. Soc. Chim.* [5], 1938, 5, 1641) révèle sans ambiguïté la formation de sels déjà fortement hydrolysés (borates monosodique et monoammonique-arsénite monosodique-phosphate et arseniate trisodiques, etc.).

Dans de nombreux cas, l'existence de sels acides en solution a été mise en évidence; exemples: neutralisation des acides sulfuriques, sélénieux, phosphoreux, pyrophosphorique, etc. Enfin la méthode thermique fixe avec exactitude le terme des réactions secondaires qui peuvent se produire après neutralisation (formation par exemple du fluosilicate de sodium par neutralisation de l'acide fluosilicique et décomposition ultérieure du fluosilicate par un excès de soude caustique).

Quelques exemples empruntés au domaine de la chimie organique laissent entrevoir de vastes possibilités d'application de cette méthode: Neutralisation des mono et polyacides, des phénols, des acides-alcools, acides-phénols, aminoacides, etc.

L'ensemble de ces résultats paraîtra prochainement au Bulletin.

*Nouveaux résultats dans les recherches  
sur les oxydes supérieurs de plomb.*

M. C. HOLTERMANN rappelle d'abord les résultats précédemment obtenus (C. Holtermann et P. Laffitte, *C. R.*, 1937, 204, 1813, et *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5, 961), d'après lesquels on ne peut affirmer d'une manière certaine que l'existence de quatre oxydes du plomb qui sont:  $PbO_2$ ;  $4PbO_2, 3PbO$  (ou  $Pb_7O_{11}$ );  $PbO_2, 2PbO$  (ou  $Pb_3O_4$ );  $PbO$ .

Le nouvel oxyde  $Pb_7O_{11}$  est, comme le minium, un plombate de plomb bivalent ( $4PbO_2, 3PbO$ ). L'impossibilité de peroxyder les oxydes salins  $Pb_7O_{11}$  et  $Pb_3O_4$ , rend compte de l'irréversibilité des réactions de dissociation. Mais en présence d'une base forte l'oxy-

dation de  $Pb^{II}$  en  $Pb^{IV}$  est totale : c'est ainsi que l'on a pu isoler le métaplombate de sodium :  $PbO_2, Na_2O, Aq$ .

Les recherches sous pressions élevées d'oxygène montrent qu'au-dessus de 70-80 atm. les résultats relativement simples obtenus précédemment sous 200 atm. subsistent. Mais sous pressions plus basses les systèmes sont plus compliqués, par suite de l'apparition de minium dans le domaine de stabilité thermique de  $Pb_7O_{11}$  : ceci est dû à une réaction de  $PbO$  sur  $PbO_2$  ou  $Pb_7O_{11}$  en phase solide (réaction également observée parfois lors de l'oxydation par suite de la diminution de la réactivité de  $PbO$ ).

La dissociation de  $PbO_2$  a été étudiée au-dessous de la pression atmosphérique : on a ainsi pu mettre en évidence la formation transitoire de  $Pb_7O_{11}$  ; la constitution des systèmes a été établie par analyse chimique, dissolution dans l'acide azotique et par spectogrammes de Rayons X (cette dernière étude exécutée par M. BASSIKER, du Laboratoire de Chimie Générale de la Sorbonne). Sous ces basses pressions on obtient généralement et simultanément les trois oxydes  $Pb_7O_{11}$ ,  $Pb_3O_4$  et  $PbO$ . Mais l'oxyde  $Pb_2O_3$  n'existe pas.

Enfin l'étude systématique des oxydes de plomb par leurs potentiels en solution alcaline a donné un seul résultat nouveau, permettant de calculer l'énergie libre du nouvel oxyde  $Pb_7O_{11}$ .

*Spectres Raman dans la série pyridinique,*  
par P. DONZELOT et J. ZWILLING.

Les spectres suivants ont été étudiés :

*Pyridine* : 404 (ff.) ; 555 (mf.) ; 601 (f.) ; 650 (m.) ; 735 (mf.) ; 778 (mf.) ; 805 (mf.) ; 841 (mf.) ; 881 (f.) ; 940 (mf.) ; 975 (mf.) ; 987 (FF.) ; 1027 (FF.) ; 1047 (mf.) ; 1065 (mf.) ; 1144 (ff.) ; 1215 (aF.) ; 1276 (f.) ; 1478 (m.) ; 1568 (f.) ; 1575 (f.) ; 1292 (ff.) ; 2862 (ff.) ; 3060 (ld.) ; 3051 (aF.) ; 3144 (f.) ; 3168 (mf.).

*Méthyl-2 pyridine* : 208 (ml.) ; 358 (mf.) ; 492 (ff.) ; 469 (mf.) ; 543 (F.) ; 626 (aF.) ; 795 (aF.) ; 897 (aF.) ; 879 (ff.) ; 970 (ff.) ; 995 (F.) ; 1027 (ff.) ; 1047 (F.) ; 1099 (f.) ; 1146 (f.) ; 1232 (f.) ; 1291 (m.) ; 1373 (m.) ; 1426 (mf.) ; 1562 (f.) ; 1585 (ff.) ; 2915 (ff.) ; 3045 (m.) ; 3062 (m.).

*Méthyl-3 pyridine* : 212 (md.) ; 333 (f.) ; 543 (f.) ; 625 (f.) ; 706 (ff.) ; 795 (m.) ; 805 (m.) ; 995 (ff.) ; 1027 (mf.) ; 1037 (aF.) ; 1047 (ff.) ; 1158 (f.) ; 1187 (f.) ; 1231 (f.) ; 1563 (f.) ; 1587 (f.) ; 2865 (mf.) ; 2920 ; 3045 ; 3060.

*Méthyl-4 pyridine* : 214 (ml.) ; 344 (f.) ; 486 (ff.) ; 513 (aF.) ; 605 (aF.) ; 798 (F.) ; 994 (F.) ; 1067 (f.) ; 1206 (m.) ; 1217 (m.) ; 1327 (ff.) ; 1375 (mf.) ; 1408 (ff.) ; 1491 (mf.) ; 1559 (f.) ; 1586 (m.) ; 2918 (f.) ; 3026 (f.) ; 3048 (m.).

*Diméthyl-2-4 pyridine* : 197 (f.) ; 223 (f.) ; 282 (ff.) ; 436 (mf.) ; 513 (aF.) ; 533 (f.) ; 533 (F.) ; 721 (mf.) ; 751 (aF.) ; 994 (F.) ; 1000 (ff.) ; 1108 (f.) ; 1230 (ff.) ; 1267 (aF.) ; 1287 (ff.) ; 1371 (ff.) ; 1390 (ff.) ; 1403 (f.) ; 1560 (ff.) ; 1604 (m.) ; 2918 (m.) ; 3033 (m.) ; 3063 (f.).

*Diméthyl-2-5 pyridine* : 172 (ff.); 317 (m.); 477 (m.); 519 (ff.); 585 (ff.); 644 (f.); 727 (f.); 810 (ff.); 837 (aF.); 964 (?); 1030 (ff.); 1067 (f.); 1212 (m.); 1236 (ff.); 1290 (ff.); 1375 (m.); 1447 (ff.); 1571 (ff.); 1598 (m.); 2922; 3034; 3060.

*Diméthyl-2-6 pyridine* : 201 (mld.); 288 (f.); 537 (m.); 553 (m.); 714 (F.); 993 (F.); 1092 (ff.); 1259 (f.); 1272 (ff.); 1370 (m.); 1575 (m.); 2918 (aF.); 3058 (f.)

*Diméthyl-3-5 pyridine* : 206 (f.); 233 (m.); 272 (f.); 437 (ff.); 474 (ff.); 496 (ff.); 530 (m.); 537 (m.); 555 (?); 712 (F.); 739 (ff.); 935 (ff.); 972 (ff.); 990 (ff.); 1028 (F.); 1048 (ff.); 1139 (ff.); 1162 (ff.); 1234 (ff.); 1267 (m.); 1379 (ml.); 1438 (ff.); 1573 (m.); 1594 (m.); 2919.

*Triméthyl-2-4-6 pyridine* : 202 (m.); 236 (m.); 282 (m.); 512 (m.); 537 (m.); 587 (FF.); 724 (ff.); 743 (ff.); 868 (ff.); 990 (FF.); 1450 (ff.); 1312 (m.); 1365 (ff.); 1378 (m.); 1404 (ff.); 1438 (ff.); 1502 (ff.); 1565 (m.); 1605 (m.); 2913 (f.); 3033 (?).

*Chloro-2 pyridine* : 308 (ff.); 424 (f.); 614 (f.); 677 (ff.); 720 (f.); 987 (aF.); 1040 (aF.); 1078 (f.); 1110 (f.); 1144 (f.); 1230 (ff.); 1283 (f.); 1444 (ff.); 1444 (ff.); 1561 (f.); 1558 (f.); 2856; 3048; 3070.

*Amino-2 pyridine* : 218 (ff.); 414 (ff.); 557 (ff.); 630 (ff.); 730 (ff.); 774 (ff.); 844 (aF.); 984 (m.); 1042 (f.); 1124 (ff.); 1146 (ff.); 1263 (fd.); 1322 (ff.); 1442 (ff.); 1485 (ff.); 1563 (f.); 1595 (fd.).

Le groupe de raies vers 3000 n'a pu être obtenu à cause de la fluorescence.

*Méthyl pyridyl-2 sulfure* : 341 (m.); 433 (ff.); 615 (m.); 708 (aF.); 728 (ff.); 982 (FF.); 1040 (F.); 1086 (ff.); 1123 (F.); 1146 (m.); 1231 (m.); 1275 (m.); 1344 (ff.); 1410 (f.); 1550 (F.); 1575 (aFd.); 2914; 3045.

*Ethyl pyridyl-2 sulfure* : 183 (m.); 294 (f.); 317 (f.); 373 (ff.); 394 (ff.); 426 (ff.); 558 (ff.); 583 (ff.); 615 (aF.); 662 (m.); 688 (f.); 720 (m.); 748 (ff.); 866 (ff.); 980 (FF.); 1035 (aF.); 1081 (f.); 1117 (aF.); 1143 (ff.); 1229 (m.); 1408 (m.); 1549 (F.); 1571 (F.); 2918 (f.); 3041 (m.); 3108 (ff.).

L'interprétation des raies sera donnée après étude de leur état de polarisation.

### *Spectres Raman d'acroléines substituées.*

par P. DONZELOT et H. BRUNEL.

Les auteurs communiquent les spectres suivants :

*α-Ethyl, β-furyl acroléine* : 286 (ff.); 383 (ff.); 474 (ff.); 681 (f.); 759 (m.); 881 (f.); 925 (f.); 936 (f.); 1018 (F.); 1072 (f.); 1085 (ff.); 1155 (F.); 1172 (aF.); 1233 (f.); 1251 (ff.); 1277 (ff.); 1389 (F.); 1472 (FF.); 1558 (aF.); 1623 (FF.); 1683 (m.).

$\alpha$ -Propyl,  $\beta$ -furyl acroléine : 258 (ffL.); 320 (ff.); 374 (ffL.); 410 (ff.); 553 (ff.); 589 (ff.); 674 (mL.); 761 (F.); 843 (ff.); 879 (F.); 928 (m.); 936 (m.); 1016 (FL.); 1067 (F.); 1086 (m.); 1153 (FL); 1166 (m.); 1199 (ff.); 1251 (m.); 1276 (m.); 1302 (ff.); 1388 (F.); 1470 (FF.); 1561 (aF.); 1621 (FFL.); 1672 (m.).

$\alpha$ -Butyl,  $\beta$ -furyl acroléine : 261 (fff.); 301 (ff.); 375 (ff.); 561 (ff.); 590 (ff.); 674 (m.); 758 (aF.); 792 (ff.); 880 (aF.) 920 (mL.); 1014 (FL.); 1070 (aF.); 1080 (aF.); 1154 (FTL.); 1207 (ff.); 1240 (ff.); 1249 (ff.); 1276 (f.); 1298 (ff.); 1387 (aF.); 1468 (FFL.); 1522 (ff.); 1561 (aF.); 1621 (FFL.); 1673 (m.).

$\alpha$ -Pentyl,  $\beta$ -furyl acroléine : 227 (BLff.); 294 (BTLff.); 373 (BLf.); 562 (fL.); 589 (f.); 673 (aFL.); 757 (TF.); 878 (F.); 921 (aF.); 933 (aF.); 956 (f.); 975 (f.); 1014 (TF.); 1068 (TF.); 1083 (TF.); 1100 (f.); 1151 (FL.); 1192 (ff.); 1226 (f.); 1243 (f.); 1273 (m.); 1385 (TFL.); 1468 (TFL.); 1561 (F.); 1620 (TFTL.); 1674 (aF.).

$\alpha$ -Méthyl,  $\beta$ -éthyl acroléine : 450 (ff.); 512 (ff.); 1039 (f.); 1217 (f.); 1259 (f.); 1381 (ff.); 1452 (ff.); 1639 (aF.); 1680 (aF.).

$\alpha$ -Éthyl,  $\beta$ -propyl acroléine : 975 (f.); 1062 (ff.); 1079 (m.); 1206 (ff.); 1234 (f.); 1368 (fff.); 1404 (ff.); 1450 (f.); 1640 (F.); 1684 (aF.).

Les spectres des dérivés furyliques possèdent les caractères des corps présentant plusieurs doubles liaisons conjuguées : déplacement des raies par rapport à celles du furane ou de l'acroléine, et renforcement de l'intensité générale du spectre.

L'examen des tableaux de fréquences montre que dans les dérivés étudiés, les raies principales du furane d'une part, et de l'acroléine d'autre part, apparaissent avec des fréquences peu altérées, et des intensités à peu près conservées. Il semble donc que dans les produits de crotonisation du furfurole avec les aldéhydes aliphatiques normales, le radical furyl et l'acroléine conservent une notable individualité.

*Composition azotée de l'orge : Influence de la finesse de mouture sur l'extraction saline, par E. URION et V. GOLOCTCHENKO.*

Lors du fractionnement des protéines de l'orge, d'après la méthode de Bishop, la finesse de mouture de la farine exerce une grosse influence sur l'extraction par les solutions salines.

Grâce à un broyeur à boulets spécialement construit, nous avons réalisé des finesses de mouture de plus en plus poussées ; l'examen et la photographie microscopiques nous ont permis de suivre les progrès du broyage.

Les courbes d'extraction en fonction de la finesse présentent un palier horizontal lorsque le broyage a fait disparaître toute organisation cellulaire. En retenant pour l'azote sel-soluble, l'hordénine et la glutéline, les valeurs correspondant à ces paliers, nous avons



pu tracer les courbes représentant la variation de ces fractions azotées en fonction de l'azote total du grain, et ceci pour diverses variétés pures d'orge, entre autres : « Sa rah », « Kenia », « Probsdorff ».

Nous confirmons ainsi, pour diverses variétés pures, cultivées en France, le principe de la régularité de la composition azotée.

---

### Société chimique de France. — Section de Caen-Rouen.

---

SÉANCE DU 1<sup>er</sup> JUIN 1939, A CAEN.

*Présidence de M. CHAUVENET, Président.*

Conférence de M. Léon GUILLET, membre de l'Institut, Directeur de l'Ecole Centrale des Arts et Manufactures, sur :

*La théorie des alliages et la trempe structurale.*

Après avoir rappelé la signification des diagrammes thermiques et l'ancienne idée de trempe, basée sur les alliages fer-carbone, le conférencier décrit les phénomènes de durcissement structural : dans la plupart des cas, le mécanisme de la trempe ne consiste pas, comme dans l'exemple précité, dans le maintien en sursaturation d'une solution solide stable à haute température, mais bien dans une précipitation à l'état très divisé des constituants d'une telle solution solide. Deux cas sont à envisager suivant que la ligne de transformation à sa concavité tournée vers les fortes concentrations ou vers les faibles concentrations du métal principal, le système en équilibre à la température ordinaire, étant monophasé ou diphasé. Par revenu convenable, faisant suite à un refroidissement rapide dans le premier cas, ou lent dans le second, le précipité apparaît, et l'on a pu se rendre compte que l'élément d'adjonction émigre à la périphérie des grains de solution solide initiale, ainsi maintenus dans une sorte de ciment. Les alliages aluminium-magnésium sont du premier genre ; Chevenard a étudié la variation chronométrique de leur dureté au cours du revenu. Pour des températures modérées, la dureté croît régulièrement, d'autant plus vite que la température est plus élevée, pour tendre asymptotiquement vers une valeur uniforme. Cette évolution s'accomplit déjà spontanément à la température ordinaire. Mais il a été reconnu que l'état final ainsi réalisé, bien que de caractéristiques mécaniques analogues, diffère très nettement de l'état final obtenu vers 100°, par exemple, car il s'en distingue par une corrodabilité plus faible. D'après les recherches röntgenographiques récentes de Chaudron et Lacombe, il semble qu'une structure réticulaire spé-

ciale soit susceptible de se manifester dans de telles conditions, de sorte que les étapes successives du revenu pourraient, en résumé, se schématiser de la manière suivante :

$\alpha \rightarrow$	$\alpha' \rightarrow$	$(\alpha, \beta) \rightarrow$	$\alpha + \beta$
Solution solide ordinaire, à arrangement désordonné du magnésium par rapport à l'aluminium.	Solution solide particulière, à arrangement ordonné des atomes de magnésium.	Précipitation structurale.	Coalescence

Si ces conceptions se généralisent, cette diversité des états intermédiaires possédant des qualités spécifiques, et vers chacun desquels on pourrait, à volonté, orienter les traitements, est certainement riche de promesses pour les métallurgistes.

---

Société chimique de France. — Section de Marseille.

---

SÉANCE DU 13 JUIN 1939.

*Présidence de M. RAYMOND, Président.*

*Sur l'oxydation de la vitamine A; par  
A. CHEVALLIER, R. MATHERON et H. ROUX.*

Le problème de l'oxydation de la vitamine A a été peu étudié jusqu'ici; il est cependant probable qu'il conditionne, au moins en partie, celui qui se rapporte au mécanisme de l'action de cette vitamine.

Il faut d'abord remarquer que la vitamine A, sensible à l'action de l'oxygène, est aussi grandement influencée par la lumière. Dans des expériences déjà anciennes (1), nous avons étudié l'action photochimique qui entraîne la destruction de la vitamine et nous avons même utilisé cette action dans les techniques de dosage, notamment dans le cas du dosage de la vitamine A dans le sang (2).

Or, l'étude des modifications entraînées dans les courbes d'absorption ultra-violette des solutions de vitamine A par l'intervention de la lumière ou de l'oxygène montre que les produits de destruction diffèrent lorsqu'ils sont obtenus par voie photochimique ou par action de l'oxygène à l'abri de la lumière.

Une expérience très simple permet aussi de dissocier les deux phénomènes: si l'on prend une solution de vitamine A dans l'alcool éthylique absolu à une concentration très faible ( $5$  pour  $10^{-9}$ ) et

(1) A. CHEVALLIER. Sur la destruction de la vitamine A par les rayons ultra-violet, *C. R., Soc. Biol.*, 1933, 112, 1681.

(2) A. CHEVALLIER, Y. CHORON et R. MATHERON. Sur le dosage de la vitamine A dans le sang, *C. R., Soc. Biol.*, 1938, 127 541.

qu'on l'abandonne dans une éprouvette bouchée à la lumière diffuse dans le laboratoire, on constate qu'au bout de quelques heures (3 ou 4) la vitamine A est presque totalement détruite.

Par contre, la même solution se retrouve inaltérée si, placée à l'étuve à 37° et à l'obscurité, elle est traversée pendant le même temps par un courant d'oxygène pur.

Il ne s'agit pas d'une influence protectrice du solvant vis-à-vis de l'oxydation car le même phénomène peut être observé, que la vitamine A soit mise en solution dans de l'éther de pétrole ou même dans une huile de foie, à condition que celle-ci soit neutre. D'autre part, si au lieu d'utiliser une solution très diluée de vitamine A, on réalise une solution concentrée (variant entre 10 et 10/0), les résultats obtenus dans les conditions précédentes sont tout différents. La destruction de la vitamine A dans la solution concentrée placée à l'obscurité s'opère avec une vitesse extrême et il n'est pas nécessaire d'employer un courant d'oxygène.

Le séjour à l'air libre détermine très rapidement la destruction de quantités très importantes de vitamine. L'action de la lumière devient négligeable dans ce cas.

### A) Techniques

Afin d'étudier commodément ces faits nous avons utilisé simultanément les deux techniques suivantes :

1° Nous découpons des fragments identiques de papier filtre qui sont pesés. Puis, en manipulant sous une hotte, en atmosphère d'azote, nous déposons de mêmes quantités de solution de vitamine A à des concentrations différentes sur les fragments de papier filtre.

Nous attendons ainsi en présence d'azote que les solutions soient complètement étalées par capillarité sur le papier. Puis à un instant précis tous les fragments sont placés à l'air libre. A des temps fixés, nous projetons les fragments de papier dans une éprouvette contenant de l'éther de pétrole. Le papier abandonne à ce solvant les produits qui y sont fixés et il nous suffit d'amener la concentration par addition d'éther à une valeur convenable pour permettre une mesure précise de l'absorption ultra-violette.

Toute cette opération, depuis le début, s'est passée dans l'obscurité. Il nous est donc possible, en utilisant notre méthode qui permet de mesurer l'absorption au 1/1000 près de connaître les quantités de vitamine A qui vont être détruites par l'oxydation en fonction du temps et de la concentration initiale ;

2° Les mêmes opérations sont effectuées jusqu'à étalement des solutions de vitamine A sur le papier filtre sous azote. Lorsque celui-ci est terminé nous enfermons rapidement les fragments de papier dans des chambres manométriques de Warburg, chambres qui sont placées à température constante et à l'obscurité.

Les dénivellations obtenues nous permettent de connaître la consommation d'oxygène de nos solutions de vitamine A en fonction du temps et de la concentration.

### B) Résultats :

Nous n'indiquerons dans cette note que les résultats qualitatifs que nous avons obtenus.

1° Les deux méthodes nous ont permis de retrouver intégralement les constatations expérimentales précédentes et notamment elles montrent le rôle prépondérant de la concentration ;

2° Elles montrent aussi que lorsqu'on considère deux solutions de vitamine A, l'une de la forme alcool et l'autre de la forme ester (3) à même concentration (5 0/0) l'allure du phénomène d'oxydation est très différente suivant la forme. Pour la forme alcool, la consommation d'oxygène est immédiatement très rapide, puis décroît progressivement. Pour la forme ester, après un temps d'induction assez prolongé, la consommation s'accélère graduellement. Ces constatations sont confirmées par les mesures spectrophotométriques dans l'ultra-violet, mesures qui montrent une destruction presque immédiate de la forme alcool et au contraire une persistance de l'intégralité de la vitamine A ester pendant un temps assez long.

### *Dosage des fonctions alcool et phénol ; par*

E. RAYMOND et E. BOUVETIER.

Les méthodes de dosage des fonctions alcool et phénol sont nombreuses, mais aucune ne donne pleinement satisfaction dans tous les cas, tant au point de vue de la rapidité que de la précision. Cependant la méthode d'acétylation pyridinée convient parfaitement dans les cas simples.

Récemment Sabetay (*C. R.*, 1936, p. 1164) a proposé une très intéressante méthode, basée sur l'emploi du chlorure de trityle, mais qui convient surtout pour les alcools primaires (différenciation des alcools).

L'un de nous a observé, il y a plus de quinze ans, qu'il était possible de doser volumétriquement le groupe hydroxyle en mesurant le nombre de molécules d'acide chlorhydrique dégagées dans l'action des fonctions hydroxylées sur les chlorures d'acide à très faible tension de vapeur, c'est-à-dire de poids moléculaires suffisamment élevés tel que le chlorure de stéaryle, choisi après en avoir essayé bien d'autres. Nous avons constaté actuellement la généralité de la méthode.

Le dosage se fait très simplement en dissolvant le chlorure de stéaryle, puis le corps hydroxylé dans le tétrachlorure de carbone, ou le benzène, maintenu à l'ébullition dans un appareil de pyrex pourvu d'un réfrigérant latéral. Un courant d'air parfaitement sec, barbotant dans le mélange, entraîne l'acide chlorhydrique et très peu de solvant qui ne gêne pas le dosage.

(3) A. CHEVALLIER et Y. CHORON. Sur l'existence de deux formes chimiques de la vitamine A : l'hémo et l'hépatovitamine A, *C. R. Soc. Biol.*, 1938, 127, 1443.

Cette méthode est très précise et permet d'effectuer simultanément de nombreuses analyses.

Les hydroxyles de l'eau et des acides dégagent également de l'acide chlorhydrique au contact du chlorure d'acide, il est nécessaire que les substances utilisées soient bien sèches, non acides ou d'acidité connue; elles doivent être évidemment solubles dans le tétrachlorure de carbone et le benzène ce qui en exclut les polyols.

On dose ainsi rapidement les alcools primaires (en une heure environ). Les alcools secondaires et surtout les alcools tertiaires et les phénols réagissent plus lentement, le dosage pouvant durer jusqu'à 4 heures dans les cas de certains phénols.

La méthode paraît également s'appliquer aux matières grasses et aux huiles essentielles, mais nous n'avons essayé que deux substances: une matière grasse, l'huile de ricin (dosage une heure) et une huile essentielle, l'essence de géranium. Les résultats ainsi obtenus sont identiques à ceux fournis par les procédés classiques.

Cette méthode de dosage est particulièrement commode lorsqu'on doit effectuer de nombreuses mesures sur des corps de dessiccation facile.

*Sur la dialyse des solutions très diluées: par*  
P. DUBOULOZ, Y. DERRIEN et S. MANDEL.

Nous avons cherché à réaliser un dispositif permettant de suivre la marche de la dialyse des solutions à travers les membranes de collodion, et de mesurer la vitesse de diffusion des différents corps. Un manchon de collodion fermé à une de ses extrémités, est porté à l'autre par un bouchon et un tube capillaire. Il est animé d'un mouvement alternatif d'une amplitude de 2 cm. et d'une fréquence N. A l'intérieur se trouve le liquide à dialyser, et un piston plongeur de verre en forme de cylindre, suspendu par un fil métallique passant à travers le capillaire. Le sac est entouré d'un manchon de verre parcouru par un courant d'eau à  $p_{\text{H}}$  déterminé. Plongeur et manchon ont une surface bosselée afin de faciliter la formation du régime tourbillonnaire. On prélève 0,300 cm<sup>3</sup> de liquide pendant l'agitation, à des temps déterminés, grâce à un tube de caoutchouc très fin plongeant dans la solution. Cet échantillon est dilué 20 fois et la concentration du corps dissous évaluée à + ou - 0,005 près, par spectrophotométrie ultra-violette, au moyen de l'appareillage de Chevallier et Dubouloz. Avec des substances convenables, la concentration de la solution dans le sac est de l'ordre de quelques dix-millièmes.

On constate que toutes choses égales d'ailleurs, la vitesse de dialyse croît avec celle de l'agitation évaluée par la fréquence N. A partir de  $N = 2$ , la variation de vitesse devient inférieure aux erreurs de mesure.

Nous avons examiné dans ces conditions des solutions de deux corps, dont les spectres ont des maxima différents permettant de les doser séparément. Voici les résultats relatifs aux premiers corps examinés, groupés en quatre couples.

A la suite de chaque corps, nous avons donné : son poids moléculaire, la racine de ce nombre, le temps nécessaire pour la concentration diminuée de moitié : le rapport de ces deux derniers nombres.

1<sup>er</sup> couple (en solution chlorhydrique,  $p_H = 2,8$ ).

Hydroquinone 110 ; 10,5 ; 18,9 ; 1,80.

Strychnine 334 ; 18,3 ; 32,8 ; 1,79.

2<sup>o</sup> couple (en solution chlorhydrique,  $p_H = 2,0$ ).

Résorcine 110 ; 10,5 ; 17,5 ; 1,66.

Acide salicylique 137 ; 11,75 ; 20,1 ; 1,71.

3<sup>o</sup> couple (en solution neutre,  $p^H = 6,8$ ).

Résorcine 110 ; 10,5 ; 15,2 ; 1,45.

Salicylate de soude 136 + 23 ; 11,7 ; 17,2 ; 1,47.

4<sup>o</sup> couple (en solution acide,  $p_H = 2,8$ ).

Hydroquinone 110 ; 10,5 ; 24,4 ; 2,32.

Acétone 58 ; 7,6 ; 18 ; 2,37.

Pour ce dernier couple, les opérations ont dû être faites séparément.

Ces expériences semblent montrer que la vitesse de diffusion des solutions diluées est inversement proportionnelle à la racine du poids moléculaire pour les non-électrolytes, et qu'il faut, pour les électrolyses, considérer seulement l'ion le plus lourd.

*Recherches sur la réaction entre les halogénures d'alcoyle et le nitrate d'argent ; par Edouard GAND.*

1. A. Tian et E. Gand ont montré (*C. R.*, 1937, **204**, 1811-1813, et (*Bull. Soc. Chim.* (5), 1937, **4**, 1986) qu'en solution aqueuse à la température ordinaire l'iodure d'éthyle pur réagit facilement sur le nitrate d'argent. La réaction, qui est monomoléculaire, est pratiquement terminée en trois heures à 18° C. Elle fournit de l'iodure d'argent, de l'acide nitrique, de l'alcool éthylique et du nitrate d'éthyle. L'étude qualitative, quantitative et cinétique de la réaction a montré qu'elle n'est pas une conséquence de l'hydrolyse de l'ester et qu'il n'est pas non plus possible de l'expliquer d'une façon satisfaisante si l'on suppose que l'ester réagit à l'état moléculaire soit directement, soit après la formation de dérivés ou de complexes, dont l'existence d'ailleurs n'a jamais pu être décelée.

Seule, l'hypothèse d'une dissociation ionique progressive de l'iodure d'éthyle rend parfaitement compte de tous les résultats obtenus. Cette hypothèse trouve un argument d'une exceptionnelle importance dans le fait que les solutions aqueuses d'iodure d'éthyle pur possèdent effectivement une conductivité propre, indépendante de celle de l'eau et de celle que provoque l'hydrolyse. Elle est extrêmement faible. Cependant le calcul montre que la concentration des ions iode qui lui correspond est très suffisante pour assurer la précipitation de l'iodure d'argent.

Un exposé étendu des travaux effectués par l'auteur sur l'ionisation de l'iodure d'éthyle paraîtra prochainement dans les Annales de la Faculté des Sciences de Marseille.

2. — Des recherches semblables aux précédentes ont été entreprises sur les solutions aqueuses de bromure d'éthyle, qui réagissent aussi à la température ordinaire sur le nitrate d'argent.

Si l'on mélange une solution argentique et une autre de bromure d'éthyle pur préparée à l'instant même (et dont l'hydrolyse est par conséquent pratiquement nulle) on ne voit d'abord rien pendant vingt à trente secondes, puis un louche apparaît. Il s'épaissit rapidement, et au bout de quelques minutes le précipité a l'aspect habituel du bromure d'argent formé dans les solutions très étendues des bromures métalliques. Il se rassemble ensuite lentement.

L'analyse de la mixture, faite au bout de quelques heures, montre qu'il se forme, avec l'halogénure d'argent, de l'acide nitrique, de l'alcool éthylique et une très petite quantité de nitrate d'éthyle.

Par ailleurs, des essais de mesures de conductivité ont montré que les solutions aqueuses de bromure d'éthyle pur semblent posséder — comme celles d'iodeure d'éthyle — une conductivité propre, indépendante de celle du solvant et de celle que leur procure l'hydrolyse.

3. — Les propriétés des solutions aqueuses de bromure d'éthyle paraissent donc semblables à celles des solutions aqueuses de l'iodeure d'éthyle. Elles diffèrent toutefois sur le point suivant : la réaction entre le sel d'argent et l'halogénure d'alcoyle est complète dans le cas de l'iodeure, mais incomplète dans le cas du bromure d'éthyle.

Des recherches sont actuellement en cours pour déterminer les conditions et la cause de cet équilibre.

---

## Société chimique de France. — Section de Nancy

---

SÉANCE DU 25 JUIN 1939.

*Présidence de M. COURTOT, Président.*

M. C. HOLTERMANN décrit quelques résultats de l'oxydation du manganèse et du cobalt sous pressions élevées.

Pour réaliser l'oxydation effective de MnO il faut éviter l'agglomération des échantillons : il est d'une part indispensable d'opérer la préparation de MnO (par dissociation du carbonate ou de l'oxalate) à température aussi basse que possible, et d'autre part éviter une oxydation brutale, celle-ci étant fortement exothermique. Observant ces précautions on a établi que le terme limite de la solution solide (dite  $Mn_2O_3\alpha$ ) qui se forme lors de l'oxydation est voisin de  $MnO_{1,95-1,96}$ , stade facilement obtenu, mais jamais dépassé, même sous 300 atm. Il est impossible de l'envisager

comme un manganate ou un manganite de Mn simple ; c'est probablement  $MnO_2$  impur (néanmoins l'analyse roentgenographique ne révèle aucun oxyde étranger).

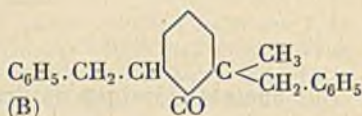
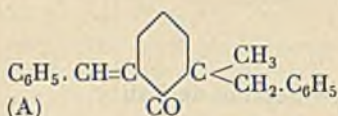
$Mn_2O_3(\beta)$  n'est pas susceptible d'être peroxydé, quelle que soit la pression ( $Mn_2O_3\alpha$  se transforme en  $Mn_2O_3\beta$  vers  $500^\circ$ , ce qui explique la mauvaise réversibilité de la dissociation de  $MnO_2$ .)- $Mn_3O_4$  s'oxyde en  $Mn_2O_3\beta$ . L'influence de la température et de la pression dans ces différentes oxydations est étudiée.

L'oxydation de CoO est limitée au stade  $Co_3O_4$ , rigoureusement impossible de dépasser (analogie avec  $Pb_3O_4$ ). La formation d'oxyde salin, qui empêche l'oxydation de se poursuivre, a lieu déjà à partir de  $200^\circ$ .

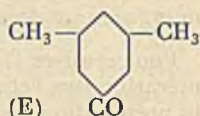
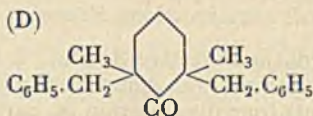
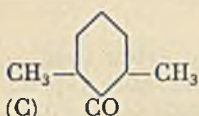
### *Equilibres entre cyclanones stéréoisomères.*

Dans un précédent mémoire (*Bull.*, 1939, 6, 113) M. CORNUBERT et ses collaborateurs ont indiqué qu'il semblait que les phénomènes d'équilibre observés avec des cyclanones stéréoisomères doivent être dus à l'intervention des formes énoliques ; dans ce cas, on doit observer les faits suivants qui ont d'ailleurs été notés :

1° Une cétone trisubstituée en  $\alpha$  et  $\alpha'$  doit présenter ces phénomènes ; effectivement MM. CORNUBERT et G. MORELLE ont établi que les cétones (B) F.  $59-60^\circ$  et F.  $108-109^\circ$  formées dans l'hydrogénation au nickel de la cétone (A), se transforment l'une dans l'autre soit par chauffage (à  $230-240^\circ$  dans le vide pendant 2 heures) soit sous l'action de réactifs chimiques ( $ClH, HONa, C_2H_5ONa$ ) en donnant des équilibres :



2° Une cétone tétrasubstituée en  $\alpha$  et  $\alpha'$  ne doit plus présenter ces phénomènes ; de fait MM. CORNUBERT et G. MORELLE ont reconnu que les cétones (D) stéréoisomères l'une F.  $78-79^\circ$ , l'autre liquide, obtenues par dibenzyltion de (C) ne peuvent être transposées l'une dans l'autre sous l'influence de la chaleur (même à  $320-330^\circ$  dans l'azote pendant 18 heures) :



3° Une cétone disubstituée en  $\beta$  et  $\beta'$  ne doit pas non plus connaître d'équilibre. Ici un premier argument a été apporté par v. Braun (*Ber.*, 1926, 59, 2008) à propos de la cétone (E) régénérée d'une oxime liquide ; il a montré que cette cétone ne redonne que l'oxime liquide. Aussi MM. CORNUBERT et P. HARTMANN ont-ils fait le même



travail sur la cétone (E) issue de l'oxime solide F. 79° ; ils ont observé que cette cétone ne redonne que l'oxime solide ; ceci est en opposition avec ce que l'on note à propos des  $\alpha'$ -diméthylcyclohexanones (C).

M. CORNUBERT tient à faire observer que cette intervention des formes énoliques permet de comprendre encore la transposition de l'acide camphorique (dérivé cis) en acide isocamphorique (isomère trans) sous l'influence de la chaleur ou de divers réactifs (divers auteurs) et la non-transposition de l'acide 3-méthylcamphorique (forme cis) en l'acide iso correspondant dans les mêmes conditions (M<sup>me</sup> Bredt-Savelsberg *Ber.*, 1932, **65**, 1).

Ces recherches se poursuivent.

*Sur un nouveau type de flammes dans la combustion  
des mélanges d'hexane et d'air.*

M. E. FRÉLING expose dans cette note deux points particuliers des résultats obtenus dans l'étude des températures d'inflammation des mélanges hexane-air, une vue d'ensemble de ces résultats ayant été donnée dans une communication récente (E. Fréling et Laffitte P. (*C. R.*, 1939, **208**, 1905).

Le diagramme pression-température divise le plan en deux régions : une de combustion (flamme froide ou flamme violente) et une de non combustion. De plus, on localise une zone extérieure au domaine de l'inflammation qui est caractérisée par un phénomène de luminescence, observé aux températures inférieures à 440°. Plus la température est élevée, plus la luminescence est intense et plus l'étendue de la zone augmente.

Au-dessus de 440° la combustion normale est très vive pour tous les mélanges mais pour ceux dont la concentration en  $C_6H_4$  est inférieure à celle du mélange stœchiométrique (2,16 0/0), on observe en plus un nouveau type de flammes, qui correspond à une inflammation à période d'induction très longue, sous basse pression ( $< 200$  mm. Hg) et haute température ( $> 620^\circ$ ). La flamme est bleue et calme, son retard peut atteindre 70 minutes. La courbe qui limite ce domaine présente un minimum très aplati ( $dT/dp = 0$ ). La pression au minimum est constante (environ 140 mm. Hg), mais sa température décroît de 620° à 614°, lorsque la teneur en combustible passe de 2 à 1,5 0/0. Les retards sur cette courbe passent par un maximum ; ils augmentent lorsque le mélange s'appauvrit en  $C_6H_{14}$ .

Si, on décrit une ligne isotherme, on passe de la région (I) des flammes violentes à la région (II) des flammes calmes par une courbe qui limite nettement les domaines des deux flammes : pour les points voisins de cette courbe situé en (I) le retard est de 1 à 2 secondes, pour ceux en (II) le retard est de l'ordre de 10 secondes. Dans le domaine (II), le retard croît très rapidement lorsque la pression diminue. Si, on se déplace sur une ligne isobare, les faits sont analogues à ceux rencontrés sur l'isotherme. Au point d'intersection des courbes : flamme violente — flamme calme et flamme

calme — région de non combustion, on observe les deux flammes : l'une violente (retard d'environ 2 secondes) et l'autre calme à long retard (environ 10 secondes).

*Bismuthoperiodates*, par MALAPRADE.

I. — L'hydroxyde de bismuth se dissout dans les solutions aqueuses de periodate bipotassique  $\text{IO}_6\text{H}_3\text{K}_2$  additionnées d'un léger excès de potasse : la saturation est atteinte quand la solution renferme 1  $\text{Bi}^{\text{III}}$  pour 1  $\text{I}^{\text{VII}}$ .

Par concentration de ces solutions, on a pu obtenir un bismuthoperiodate solide de composition :

$\text{Bi}^{\text{III}} : \text{I}^{\text{VII}} : \text{K} = 1 : 1 : 2$ , et qui perd en quelques jours la faculté de se redissoudre dans les solutions alcalines.

Les solutions non saturées, où  $1/\text{Bi}$  est  $> 1$ , renfermant donc un excès de periodate, laissent rapidement déposer dès qu'on les porte vers  $60^\circ$  un précipité cristallin en paillettes blanches, ayant la composition :

$\text{Bi}^{\text{III}} : \text{I}^{\text{VII}} : \text{K} = 1 : 1 : 1,5$  à  $1,7$  qui est insoluble dans les solutions alcalines, et se différencie donc du composé existant dans les solutions saturées.

II. — L'oxydation des solutions alcalines saturées, par le chlore ou le persulfate de potassium, conduit à la précipitation de bismuthate ou de pentoxyde de bismuth, malheureusement toujours plus ou moins souillé de periodate, par suite de la coprecipitation inévitable du bismuthoperiodate insoluble. L'analyse d'un tel mélange donne effectivement comme composition en at. gr.

$a$   $\text{I}^{\text{VII}}$ ,  $b$   $\text{Bi}$  et  $c$   $\text{O}$  actif, qui se décompose en bismuthoperiodate  $a$  ( $\text{I}^{\text{VII}}$ , 4  $\text{O}$ ,  $\text{Bi}^{\text{III}}$ ) et en pentoxyde :

$(b-a)\text{Bi}, (c-4a)\text{O}$  actif.  $\frac{c-4a}{b-a}$  oscille effectivement entre 1 et 1,06.

*Sur les dosages colorimétriques*, par P. DONZELOT  
et G. MOUGENOT.

Le problème de la colorimétrie consiste à déterminer la concentration d'une substance colorée ; ou bien, à déterminer la concentration d'une substance susceptible de développer une coloration quand on y ajoute un réactif convenable. Il se ramène à tracer une courbe reliant les indications de l'appareil de mesure, et la concentration.

Les auteurs, ayant limité les possibilités de la colorimétrie visuelle, ont été amenés à construire un photolorimètre à cellules photoélectriques. Ils justifient le choix, pour le problème envisagé, de cellules à couche d'arrêt, en montrant d'ailleurs que des mesures très précises exigeant une erreur relative inférieure au  $1/200^\circ$ , nécessitent des cellules photoémissoives à vide. L'examen des différents montages les conduit à utiliser un montage à courant équilibré, et compensé. L'ensemble réalisé, où l'appareil de sortie est

un galvanomètre Moll, est sensible, stable et fidèle, la lampe source étant alimentée par des accumulateurs. Une étude systématique de l'action des différents paramètres montre qu'on peut se placer dans des conditions parfaitement définies de sensibilité. Les mesures se font par une méthode de zéro : il s'agit, en somme, d'une double pesée.

L'application de ces mesures a été faite à deux cas particuliers :

a) Le dosage du chrome dans les aciers. Les différentes méthodes étudiées permettent de conclure que la plus avantageuse des méthodes d'attaque et d'oxydation est celle utilisant l'acide perchlorique, méthode préconisée par le laboratoire Travers depuis de nombreuses années (J. Silice, Diplôme d'études supérieures, 1932). Jusqu'à 1,21 0/0 de chrome, la loi de Beer est suivie rigoureusement.

b) Le dosage des nitrites dans les eaux naturelles. Ce dosage est basé sur la coloration que donnent les nitrites en présence de l'acide sulfanilique et de l' $\alpha$ -naphthylamine. Il se forme un diazoïque de couleur rose. La courbe d'étalonnage de l'appareil est une droite, tant que la teneur en nitrites ne dépasse pas 10 milligrammes au litre. Il a été vérifié que les anions et les cations existant habituellement dans les eaux naturelles ne perturbaient pas la mesure. On a ainsi pu suivre l'évolution des nitrites dans des eaux résiduaires, déversées en rivière.

*L'absorption des verres d'optique*, par P. DONZELOT  
et A. GRIZOU.

De nombreux verres protecteurs, offerts par le commerce, ont été étudiés. A de tels verres, on demande d'absorber les radiations lumineuses pouvant amener des troubles graves ; par ailleurs, on leur demande souvent également d'atténuer l'éclat trop vif des objets qu'éclaire le soleil d'été.

Les spectres d'absorption de 15 verres ont été tracés, dans l'ultra violet et dans le visible. On a essayé de dégager des directives permettant d'apprécier, des deux points de vue ci-dessus énoncés, les verres protecteurs.

La présence de fort peu d'oxyde de fer ou d'oxyde de titane limite la transparence dans l'ultra-violet ; il est relativement facile d'obtenir de bons verres du point de vue ultra-violet. Quant à leur transparence dans le visible, une expérimentation physiologique et physique semble montrer que des verres « agréables » sont caractérisés par : a) une transparence marquée dans le rouge ; b) une transparence suffisante dans le bleu ; c) une transparence atténuée dans le jaune. Quant à la transmission globale en lumière blanche, étudiée avec un récepteur thermoélectrique, elle était, pour les verres « agréables », de l'ordre de 40 0/0 au moins. De tels verres ne modifient pas l'acuité visuelle, telle qu'elle est habituellement définie.

Société chimique de France. Section de Strasbourg-Mulhouse.

SÉANCE DU 30 JUIN 1939.

*Présidence de M. CORDIER, Président.**Conférence de M. L. BERGMANN, Docteur ès Sciences, Ingénieur-chimiste, expert.**« La législation concernant les fraudes et les moyens officiels permettant de déceler les falsifications. »*

Cette conférence, très documentée et illustrée par des exemples nombreux et sélectionnés, a été suivie avec beaucoup d'intérêt et a été très appréciée et applaudie par l'assistance.

*Communication de M. D. BRONSTEIN.**« Synthèse de carbures paraffiniques supérieurs. »*

L'auteur a effectué une série d'études comparatives en vue d'élaborer une méthode de synthèse pratique d'hydrocarbures du type  $R-CH(CH_3)-R'$ . Les méthodes courantes de synthèse sont en effet inapplicables pour les termes supérieurs, les réactions parasites diminuent le rendement et rendent trop pénible la purification des produits.

Les méthodes suivantes ont été essayées :

1) Action d'un dérivé magnésien sur l'acétate d'éthyle et hydrogénation du carbinol obtenu par le phosphore et l'acide iodhydrique; on aboutit à un mélange de carbure ramifié et de carbure linéaire résultant de la duplication du réactif de Grignard.

2) Préparation d'un acide acétique disubstitué par synthèse malonique puis hydrogénation; il se forme en majeure partie le carbure linéaire, résultant d'une décarboxylation de l'acide.

3) Préparation d'une cétone symétrique à partir de l'acide, puis action du bromure de méthylmagnésium et hydrogénation du carbinol obtenu.

4) Préparation d'un alcoylacétate d'éthyle, condensation du dérivé sodé de celui-ci en milieu étheré avec un chlorure d'acide; l'éther  $\beta$ -dicétonique résultant est hydrolysé et donne, avec de bons rendements, une cétone linéaire asymétrique que l'on transforme en carbure par action du bromure de méthylmagnésium et hydrogénation du carbinol ainsi obtenu.

Les corps suivants ont été préparés (les nombres entre parenthèses indiquent les numéros des synthèses).

(1) Méthy-13-pentacosane  $(C_{12}H_{25})_2 = CH \cdot CH_3$   
Eb = 21°, 5-25° Rendement = env. 9 0/0.

(2) Méthyl-12-octacosane  $C_{11}H_{23} \cdot CH(CH_3) \cdot C_{16}H_{33}$   
liquide, F. 12°-13° Rendement = env. 5 0/0.

- (3) Méthyl-16-hentriacontane  $(C_{15}H_{31})_2=CH.CH_3$   
 F. =  $41^{\circ}, 5-42^{\circ}$  Rendement = env. 15 0/0.
- (4) Méthyl-8-pentacosone  $C_7H_{15}.CH(CH_3).C_{17}H_{35}$   
 lipide, F. =  $6^{\circ}-8^{\circ}$ ; Rendement = env. 12 0/0.
- Méthyl-2-hentriacontane  $C_{29}H_{59}.CH(CH_3)_2$   
 F. =  $60^{\circ}-61^{\circ}$ ; Rendement = env. 12 0/0.

Société chimique de France. — Section de Bordeaux

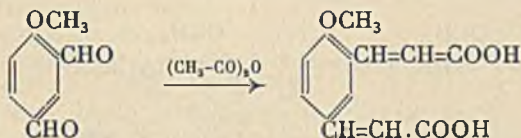
SÉANCE DU 8 JUILLET 1939.

Présidence de M. QUELET, Président.

Quelques dérivés du diméthylal-2.4-anisol, par M. A. ANGLADE.

Le diméthylal-2.4-anisol ne réagit pas sur les organo-halogéno-magnésiens, ni à la température d'ébullition de l'éther, ni à celle du toluène.

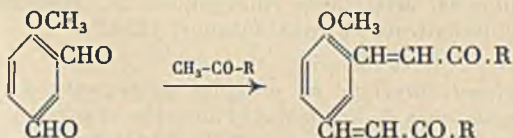
Par contre il se prête assez bien aux réactions de Perkin. Il se condense avec l'anhydride acétique pour donner le dipropényloïque-2.4-anisol :



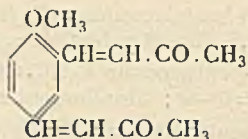
avec un rendement de 35 0/0. Ce diacide est un solide jaunâtre : F.  $249-250^{\circ}$ .

L'existence des doubles liaisons est mise en évidence par l'ozonisation qui conduit au diméthylal-2.4-anisol, caractérisé par son point de fusion et sa semi-carbazone.

De même ce dialdéhyde se condense avec les cétones du type  $\text{CH}_3.\text{CO}.\text{R}$ .



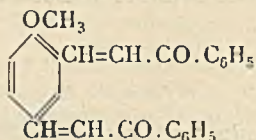
Avec l'acétone et l'acétophénone, on obtient respectivement : Le bis-( $\omega$ -acétyl-vinyl)-2.4-anisol :



avec un rendement de 45 0/0. Ce corps est un solide cristallisé en aiguilles (acétone) légèrement jaunes : F. 144°.

L'oxime est cristallisée en aiguilles (alcool) : F. (instantané) : F. 210°.

Et le bis-( $\omega$ -benzoyl-vinyl)-2.4-anisol :



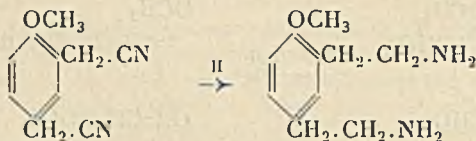
avec un rendement de 50 0/0. C'est un corps solide cristallisé en gros prismes jaunes (acétone) : F. 133°.

La semi-carbazone fond avec décomposition : F. (instantané) : 195°.

Les doubles liaisons de ces deux corps sont mises en évidence par l'ozonisation qui conduit au diméthylal-2.4-anisol caractérisé comme précédemment.

#### Synthèse du di-(amino-2.4-éthyl)-2.4-anisol, par M. ANGLADE.

Cette amine s'obtient par hydrogénation du diéthylnitrile-2.4-anisol.



L'hydrogénation catalytique avec le nickel de Raney conduit à une résinification complète de la matière. Ce résultat expliqué par la formation d'amine secondaire. Avec le platine d'Adams en milieu acétique, l'hydrogénation n'a pas lieu, même sous pression.

Par contre l'hydrogénation par le sodium et l'alcool absolu conduit au résultat désiré avec un rendement de 25 0/0.

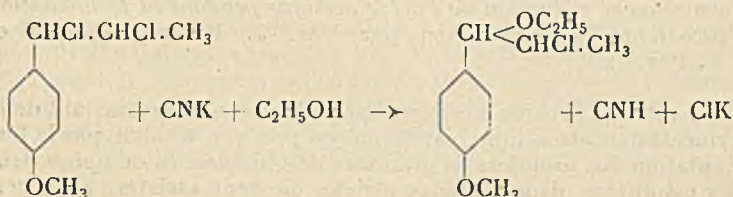
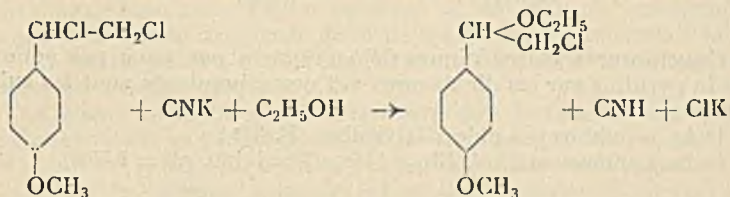
Cette diamine est cristallisée en aiguilles : F. (instantané) : 98°.  
Pour son chlorhydrate : F. (instantané) : 123-124°.

*Action de l'alcool éthylique en présence de cyanure de potassium sur le p-méthoxy- $\alpha$ . $\beta$ -dichloro-éthylbenzène et sur le p-méthoxy- $\alpha$ . $\beta$ -dichloro-propylbenzène, par MM. R. QUELET, J. ALLARD et J. DUCASSE.*

Lorsqu'on fait réagir à l'ébullition le cyanure de potassium en

solution hydro-alcoolique sur le *p*-méthoxy- $\alpha$ . $\beta$ -dichloro-éthylbenzène, et sur le *p*-méthoxy- $\alpha$ . $\beta$ -dichloro-propylbenzène, on n'obtient pas les dinitriles correspondants. L'atome de chlore le plus mobile, placé en  $\alpha$  sur la chaîne latérale est remplacé par le radical  $\text{OC}_2\text{H}_5$  tandis que le chlore placé en  $\beta$  est inattaqué. La réaction est très vive, fortement exothermique aussitôt amorcée elle s'effectue avec un bon rendement.

Les réactions obtenues sont les suivantes :



Le cyanure de potassium ne sert qu'à fixer l'acide chlorhydrique libéré. Ces faits rappellent ceux déjà signalés dans la cyanuration en milieu alcoolique du chlorure d'anisyle et de ses homologues. (Ducasse, Thèse Paris, 1937).

Nous avons ainsi obtenu :

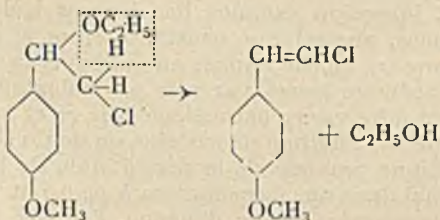
1° Le *p*-méthoxy-( $\alpha$ -éthoxy- $\beta$ -chloro-éthyl)-benzène, liquide,  $\text{Eb}_{16}$  : 146-148°,  $n_D^{20} = 1,5220$ ,  $d_4^{20} = 1,127$ .

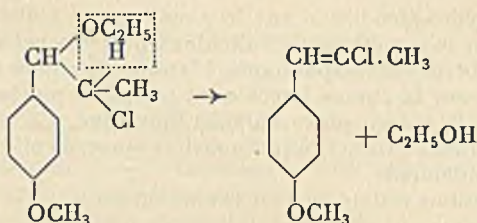
Cl 0/0 trouvé : 16,80 ; calculé pour  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Cl}$  : 16,55 ;

2° Le *p*-méthoxy-( $\alpha$ -éthoxy- $\beta$ -chloro-propyl)-benzène, liquide,  $\text{Eb}_{16}$  : 151-152°,  $n_D^{18} = 1,5210$ ,  $d_4^{18} = 1,107$ .

Cl 0/0 trouvé : 16,00 ; calculé pour  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{Cl}$  : 15,50.

La constitution de ces 2 composés est vérifiée par les résultats de la pyrolyse. Leur distillation sous la pression atmosphérique avec entraînement par  $\text{CO}_2$  provoque le départ d'une molécule d'alcool éthylique et la formation du chlorure  $\beta$ -éthylénique correspondant suivant les réactions :





Ces chlorures  $\beta$ -éthyléniques déjà préparés par nous par action de la pyridine sur les dichlorures- $\alpha$ . $\beta$  correspondants sont les suivants :

- 1° Le *p*-méthoxy- $\beta$ -chloro-styrolène, F. 32° ;
- 2° Le  $\beta$ -chloro-anéthol, Eb<sub>17</sub> : 143°,  $d_4^{19} = 1,130$ ,  $n_D^{19} = 1,5690$ .

*Formation et réduction de l'acide acétique pendant la fermentation alcoolique en anaérobiose*, par MM. J. RIBÉREAU-GAYON et E. PEYNAUD.

A  $p_H$  3 ou 4, l'acide acétique, produit secondaire constant de la fermentation alcoolique, est formé en presque totalité par la fermentation des premiers 50 grammes de glucides. Si on opère dans des conditions d'anaérobiose stricte, on peut assister, avec certaines levures, à une diminution de l'acidité volatile dès que la moitié du sucre a disparu. Lorsque la fermentation est provoquée dans un milieu qui contient déjà de l'acide acétique, une dizaine de millimolécules par exemple, on observe, et dès le début de la fermentation, non pas une formation, mais une diminution importante de l'acide acétique.

Ces diminutions, qui varient beaucoup d'une levure à l'autre, sont dues à la réduction de l'acide acétique en éthanol au cours de la fermentation. Plusieurs faits concordants laissent supposer que l'acide acétique, et à des degrés divers les autres monoacides simples, se comportent comme des accepteurs d'hydrogène :

1° Le calcul approximatif du bilan de la fermentation en présence de doses élevées de cet acide (expérience de Ventre) indique dans la formation de l'éthanol une plus valeur qu'il faut attribuer à la formation d'alcool à partir de l'acide acétique ;

2° Après fermentation en présence de monoacides supérieurs, on retrouve nettement dans le distillat du liquide fermenté la réaction des alcools supérieurs ;

3° Il existe, lorsqu'on examine des levures isolées de vins de diverses origines, une relation constante entre le pouvoir réducteur de la levure ( $r_H$  qu'elle impose au milieu) et la diminution que subit l'acide acétique formé par voie physiologique ou ajouté au moût. On peut faire varier parallèlement le  $r_H$  et la diminution de l'acide acétique par addition de cystéine ou de Cu II.

L'acide acétique provient de la dismutation de l'éthanal : si on bloque l'éthanal dans une fermentation à  $p_H$  6,5 ou même à  $p_H$  4,0 (milieu très tamponné) par le dimédon, l'acidité volatile formée



est extrêmement faible. La réduction de l'acide acétique ajouté initialement au moût est particulièrement élevée en présence de ce réactif.

*Action du magnésium sur le bromo-5-méthoxy-2-toluène,*  
par Marcel PATY.

Le bromo-5-méthoxy-2-toluène s'obtient par réduction du bromo-5-méthoxy-2- $\alpha$ -chlorotoluène mélangé à de l'alcool méthylique auquel on ajoute une petite quantité d'acide acétique cristallisable et un peu de poudre de zinc : le rendement est de 86 0/0. Il se présente en lamelles (de l'alcool), F. 66°.

Le brome nucléaire de ce corps peut être facilement enlevé par hydrogénation en présence de nickel de Raney et de potasse : la réaction est si rapide qu'elle a lieu presque entièrement pendant le balayage de l'appareil ; on obtient ainsi quantitativement l'ortho-crésolate de méthyle.

Le magnésien du bromo-5-méthoxy-2-toluène se fait facilement : il suffit d'entraîner la réaction par un cristal d'iode ou une goutte de brome : le rendement est de l'ordre de 83 0/0 ; il a été déterminé par l'hydrolyse conduisant à l'ortho-crésolate de méthyle, et par la carbonatation qui donne l'acide méthoxy-4-méthyl-3-benzoïque,  $C_9H_{10}O_3$  : aiguilles (de l'eau), F. 192-193°.

*Hydrogénation du nitrile bromo-5-méthoxy-2-phénylacétique,*  
par Marcel PATY.

Dans une précédente communication (*Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5, 1276), j'avais indiqué que le nitrile bromo-5-méthoxy-2-phénylacétique, hydrogéné par le sodium et l'alcool absolu, donnait avec un rendement faible la méthoxy-2- $\beta$ -phényl-éthylamine,  $C_9H_{13}ON$  (liquide huileux, Eb. : 236-237°, 5,  $n_D^{23} = 1,5222$ ). Si l'on traite la solution hydro-alcoolique par  $ClH$ , on obtient, à côté du chlorhydrate de cette amine (lamelles, de l'alcool, F. 139-140°), une forte proportion de  $ClNH_4$ . Ce procédé est donc trop brutal, et il y a destruction d'une portion importante des corps mis en réaction.

Au contraire, l'hydrogénation en présence de nickel de Raney m'a permis d'obtenir dans de bonnes conditions l'amine cherchée, et de déterminer les circonstances les plus favorables à l'hydrogénation des nitriles de ce genre.

Contrairement à ce qu'avait conclu H. Adkins qui jugeait nécessaire d'opérer à des températures comprises entre 100 et 150° et sous de fortes pressions, la transformation du nitrile en amine primaire se fait quantitativement dans le cas de l'acétonitrile et du cyanure de benzyle, sous la pression ordinaire et à la température du laboratoire. Pour le nitrile bromo-5-méthoxy-2-phénylacétique, la facilité d'hydrogénation de la triple liaison  $C\equiv N$  est nettement réduite ; et voici les résultats que j'ai obtenus :

a) Sous la pression et à la température ordinaires, le nitrile fixe très lentement l'hydrogène (l'opération dure 5 heures pour 1/20 de

molécule), et il se produit des réactions secondaires, vraisemblablement des enlèvements plus ou moins complets de la chaîne latérale.

b) Sous la pression ordinaire et à  $t = 50-60^\circ$ , la réaction est plus rapide (1 heure pour 1/20 de molécule) : mais l'on obtient surtout de l'amine secondaire, la di-(bromo-5-méthoxy-2- $\beta$ -phényl)-éthylamine,  $C_{18}H_{21}O_2NBr_2$ , insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool : aiguilles, F. 131-132°. Son chlorhydrate est peu soluble dans l'eau et l'alcool froids, et cristallise de l'eau en aiguilles fines, F. 202-203°.

c) A la température ordinaire et sous des pressions supérieures à 70 kg./cm<sup>2</sup>, la réaction est lente (1/6 du nitrile est hydrogéné en 1 heure), mais donne exclusivement l'amine primaire, la bromo-5-méthoxy-2- $\beta$ -éthylamine,  $C_9H_{12}ONBr$  : très soluble dans l'alcool, assez soluble dans l'éther, cristallise du mélange alcool-éther en aiguilles, F. 74-75°. Chlorhydrate : aiguilles, très solubles dans l'eau cristallise du mélange alcool-éther, F. 191-192°.

d) A  $t = 50-60^\circ$ , et sous des pressions supérieures à 70 kg./cm<sup>2</sup>, la fixation d'hydrogène est un peu plus rapide (elle est pratiquement achevée au bout de 5 heures) et donne encore uniquement l'amine primaire.

e) Enfin, sous la pression ordinaire et à la température du laboratoire, mais en présence de potasse, l'hydrogénation est très rapide (1 heure 1/4 pour 1/5 de molécule) et donne à la fois l'amine primaire et l'amine secondaire symétrique sans brome (chlorhydrate : lamelles de l'alcool, F. 153-155°).

A 130-140°, et sous une pression de 50 kg./cm<sup>2</sup>, l'hydrogénation de 1/10 de molécule de nitrile est achevée en 1 heure ; mais les produits obtenus en essayant de faire le chlorhydrate sont mêlés de résine dont on ne peut pas les séparer.

#### *Action des magnésiens sur l'aldéhyde bromo-5-méthoxy-2-benzoïque, par Marcel PARY.*

Bien que l'aldéhyde bromo-5-méthoxy-2-benzoïque soit peu soluble dans l'éther, il réagit facilement sur les magnésiens : il suffit de l'ajouter à l'état solide à la solution étherée de l'organomagnésien traité, en ayant soin de refroidir le ballon par un mélange de glace et de sel ; on agite énergiquement pendant une heure ou deux, puis on laisse en contact pendant 24 heures. Le précipité caillebotteux jaune obtenu est alors hydrolysé. J'ai pu ainsi préparer les alcools secondaires suivants :

Le bromo-5-méthoxy-2- $\alpha$ -hydroxy-éthyl-benzène,  $C_9H_{11}O_2Br$ , et le bromo-5-méthoxy-2- $\alpha$ -hydroxy-propyl-benzène,  $C_{10}H_{13}O_2Br$ . Très solubles dans tous les solvants organiques, et complètement insolubles dans l'eau froide, ils sont très difficiles à purifier par cristallisation. Ils cristallisent de l'alcool dilué en aiguilles, F. 62-63°, et F. 67-68°. Leurs *phényluréthanes*, obtenues par la méthode de Vallée, cristallisent en aiguilles, F. 114-115°, et F. 120-121°.

Hydrogénés en présence de nickel de Raney et de potasse, ils perdent leur brome en donnant :

L'*o*-méthoxy- $\alpha$ -hydroxy-éthyl-benzène,  $C_9H_{12}O_2$ , liquide huileux,  $Eb_{16}$ : 127-128°,  $n_D^{20} = 1,5400$ ,  $d_4^{20} = 1,113$ . Phényluréthane : aiguilles (de l'alcool) F. 103-104° ;

et l'*o*-méthoxy- $\alpha$ -hydroxy-propyl-benzène,  $C_{10}H_{14}O_2$ , liquide huileux,  $Eb_{15}$ : 132-133°,  $n_D^{20} = 1,5335$ ,  $d_4^{20} = 1,068$ . Phényluréthane : aiguilles (de l'alcool), F. 109-110°.

*Déshydratation.* — Ces alcools secondaires peuvent subir deux sortes de déshydratation :

a) Quand on les distille, même sous pression réduite, il y a perte d'une molécule d'eau par molécule d'alcool, ce qui conduit à des composés à chaîne éthylénique : le bromo-5-méthoxy-2- $\alpha$ -hydroxy-propyl-benzène donne ainsi le bromo-5-méthoxy-2- $\Delta_1$ -propényl-benzène,  $Eb_{16}$ : 157-159°, aiguilles fines (de l'alcool dilué), F. 57-58°. Par ozonolyse, il conduit à l'aldéhyde bromo-5-méthoxy-2-benzoïque.

b) L'élimination d'une molécule d'eau entre deux molécules d'alcool secondaire peut être réalisée soit en traitant à la température ordinaire les alcools secondaires par une petite quantité d'un déshydratant ( $P_2O_5$  par exemple), soit en ajoutant quelques gouttes d'une solution concentrée de  $ClH$  à une solution étherée de l'alcool, tout comme pour les alcools méthoxy-benzyls : on arrive ainsi aux éthers-oxydes symétriques, qui se produisent aussi directement dans l'action des magnésiens sur l'aldéhyde si l'on ne refroidit pas suffisamment le ballon où l'on opère. J'ai ainsi préparé les éthers-oxydes symétriques :  $C_{18}H_{20}O_3Br_2$ , aiguilles (de l'alcool méthylique), F. 117-118° ; et  $C_{20}H_{24}O_3Br_2$ , aiguilles (de l'alcool éthylique), F. 123-124°.

---

## Société chimique de France (Section de Montpellier)

---

SÉANCE DU 8 JUILLET 1939.

La séance est ouverte par M. CANALS, *président*, qui félicite MM. Monnier et Granger nouvellement reçus à l'Agrégation, et évoque la manifestation du 27 juin en l'honneur de M. le doyen ASTRUC.

Les communications suivantes sont ensuite présentées.

### *Spectres Raman des poudres cristallines. Hydrates.*

E. CANALS et H. COLLET ont poursuivi les recherches sur les spectres Raman des cristaux hydratés commencées par l'un d'eux. Ils ont étudié dans la région 3200-3800  $cm^{-1}$  les bandes Raman fournies par des sels pouvant présenter des degrés divers d'hydratation :

Voici les résultats obtenus :

Sulfate de magnésium (orthorhombique), 7 aq.	Bande de 3184 à 3548 avec maxima à 3230, 3322, 3404, 3481.
Sulfate de magnésium (monoclinique), 6 aq....	Bande de 3192 à 3910 avec maxima à 3233, 3439, 3618, 3850.
Sulfate de magnésium (monoclinique), 1 aq....	Bande de 3094, à 3900 avec maxima à 3094 (?) 3164 (?), 3279, 3462 à 3551, 3685.
Phosphate disodique (monoclinique), 12 aq.....	Bande de 3188 à 3561 avec maxima à 3188, 3403, 3530.
Phosphate disodique (monoclinique), 7 aq.....	Bande de 3238 à 3484 avec maxima à 3238, 3316, 3455, 3574.
Phosphate disodique, 2 aq.....	Bande de 3248 à 3725 avec maxima à 3270, 3430, 3725.
Sulfate de cuivre (triclinique), 5 aq.....	Bande de 3187 à 3484 avec maxima à 3187, 3351, 3484.
Sulfate de cuivre (monoclinique), 3 aq.....	Bande de 3205 à 3787 avec maxima à 3205, 3360, 3475, 3787.

Les résultats sont donnés en nombres d'ondes par centimètre.

Ainsi le même sel, mais diversement hydraté, donne pour chaque hydrate un spectre Raman de l'eau de cristallisation différent, même dans le cas où le sel conserve dans la déshydratation la même forme cristalline.

Un dessin des spectres montre nettement que les bandes Raman, pour un sel donné, sont d'autant plus étalées que le nombre de molécules d'eau est plus petit.

Tout comme dans les résultats précédemment obtenus, la bande de la région  $3400 \text{ cm}^{-1}$  est celle qui apparaît la première et avec le plus d'intensité. Pour le phosphate disodique en particulier cette bande diminue de fréquence avec le nombre de molécules d'eau.

### *Coefficient tampon des vins.*

E. CANALS et M<sup>lle</sup> P. VERGNES ont déterminé la valeur du coefficient tampon  $t = \frac{\Delta m}{\Delta p_{\text{H}}}$  ( $\Delta m$  étant la quantité d'acide ou de base nécessaire pour produire une variation  $\Delta p_{\text{H}}$  du  $p_{\text{H}}$ ) au cours de la neutralisation des vins.

Les courbes de neutralisation  $p_{\text{H}} = f(m)$ , déterminées électrométriquement sont en forme de S.

Entre les  $p_{\text{H}}$  2,9 et 5, la courbe présente plusieurs points d'inflexion à tangente horizontale pour lesquels  $t$  prend des valeurs élevées.

Entre les  $p_{\text{H}}$  5 et 9, se place une partie sensiblement rectiligne et l'on trouve une valeur minimum de  $t$ , et entre 9 et 12,6, la courbe s'incurve vers les abscisses.

Le point à tangente verticale, sur la partie rectiligne de la courbe, correspond au point de saturation totale de l'acidité du vin : c'est le point d'équivalence.

Avec des échantillons de vin, ce point est situé entre 8,4 et 8,8, c'est-à-dire bien au delà de la neutralité ionique,  $p_{\text{H}} = 7$ , des solutions. Le dosage habituel de l'acidité totale des vins à la phénolphtaléine donne le virage sensiblement au point d'équivalence du vin analysé.

Les points d'inflexion à tangente horizontale de la première partie de la courbe se trouvent aux  $p_{\text{H}}$  : 4,05 et 4,46. Ce sont là les  $p_{\text{K}}$

des acidités secondes des acides tartrique et malique. On trouve encore parfois un autre point d'inflexion à  $p_H$  4,80, qui correspond au  $p_K$  de l'acide acétique.

Les auteurs se sont occupés particulièrement du  $p_H$  4,05 des vins. Ils ont pu établir une relation directe entre l'acide tartrique total d'un vin et le nombre de  $cm^3$  de HONa N/10 nécessaire pour amener le vin analysé à ce  $p_H$ .

Ils en ont déduit deux méthodes simples et précises, l'une électrométrique, l'autre chromométrique, de dosage de l'acide tartrique des vins, colorés ou non, secs ou doux.

Un mémoire détaillé paraîtra dans le *Bulletin*.

*Sur les méthyl-1-cyclohexylamines-3 actives;*  
par M. MOUSSERON et R. GRANGER.

L'action du chlorhydrate d'hydroxylamine en présence d'oxyde de zinc et en milieu alcoolique sur la méthyl-1-cyclohexanone-3 active conduit à l'oxime demeurant facilement en surfusion:  $Eb_3 : 101^\circ$ ;  $d_{20} = 1,000$ ;  $[\alpha]_{589} = -47^\circ,20$ .

Hydrogénée par le sodium en présence d'alcool, elle donne naissance aux méthyl-1-cyclohexylamines-3, dont l'un des isomères est facilement séparé par cristallisation fractionnée du tartrate acide droit dans l'alcool à  $85^\circ$  (F. 183-184°;  $[\alpha]_{546} = +17^\circ,07$ . La base, régénérée de son sel a pour constantes :  $Eb_{760} : 143^\circ$ ;  $n_D^{25} = 1,44957$ ;  $d_{25} = 0,8434$ ;  $[\alpha]_{546} = -2^\circ,65$ ;  $[\alpha]_{579} = -2^\circ,37$ ;  $[\alpha]_{546} = -2^\circ,41$  (en solution alcoolique à 5 0/0), et fournit un dérivé benzoylé : F. 155-156°;  $[\alpha]_{546} = -24^\circ,60$ ;  $[\alpha]_{579} = -21^\circ,48$  (solution alcoolique à 4 0/0). La structure spatiale de cette base a été établie par action du nitrite de sodium en milieu acide et transformation en méthyl-1-cyclohexanol-3:  $[\alpha]_{546} = -9^\circ,04$ ;  $[\alpha]_{579} = -8^\circ,10$ ; phényluréthane F. 90°, qui correspond à l'isomère *cis*.

L'hydrogénation de l'oxime active en présence de platine et en milieu acétique conduit à une petite quantité d'amine primaire dont le tartrate cristallise dans l'alcool; mais la majeure partie du produit obtenu est constituée par la bis-(méthyl-1-cyclohexyl-3) amine :  $Eb_{760} = 265^\circ$ ;  $n_D^{25} = 1,47520$ ;  $d_{25} = 0,890$ ;  $[\alpha]_{546} = -19^\circ,5$ ;  $[\alpha]_{579} = -17^\circ,6$ .

*Sur les acides méthyl-1-cyclohexène- $\Delta_{3-3}$ -isopropioniques-3 et méthyl-1-cyclohexène- $\Delta_{3-3}$ -isopropioniques-3 actifs;*  
par M. MOUSSERON et R. GRANGER.

Le bromo-2-propionate d'éthyle se condense facilement avec la méthyl-1-cyclohexanone-3 active en milieu benzénique anhydre et en présence de zinc (Wallach, *Ann.*, 1906, 347, 316), pour donner le méthyl-1-cyclohexanol-3-isopropionate-3 d'éthyle actif.

Cet ester, facilement déshydraté par chauffage, ne peut être isolé à l'état pur, mais permet d'obtenir des composés éthyléniques, après élimination d'une molécule d'eau.

Lorsque la déshydratation provient du chauffage de celui-ci avec

le sulfate acide de potassium, on obtient le méthyl-1-cyclohexène- $\Delta_3$ -isopropionate-3 d'éthyle. L'acide méthyl-1-cyclohexène- $\Delta_3$ -isopropionique-3 actif, qui résulte de la saponification, conduit à l'ester méthylique; l'activité optique de ces composés se rapproche de celle de l'acide méthyl-1-cyclohexène- $\Delta_3$ -acétique-3 et de ses esters (*Bull. Soc. Chim.*, Montpellier, mars 1939) :

	Eb <sub>27</sub>	$n_D^{25}$	$d_{25}$	$(\alpha)_{546}$	$(\alpha)_{579}$	(M) <sub>546</sub>
Acide méthyl-1-cyclohexène- $\Delta_3$ -isopropionique-3.....		1,47852	1,0000	+ 78°,71	+ 68°,68	+ 132°,20
Méthyl-1-cyclohexène- $\Delta_3$ -isopropionate-3 de méthyle.....	114°	1,46225	0,9638	+ 69°,67	+ 60°,81	+ 126°,80
Méthyl-1-cyclohexène- $\Delta_3$ -isopropionate-3 d'éthyle.....	125°	1,45797	0,9425	+ 63°,27	+ 55°,50	+ 124°,00

Si l'ester est déshydraté à l'aide de l'anhydride acétique il se forme également une quantité importante de méthyl-1-cyclohexène- $\Delta_{3-8}$ -isopropionate-3 d'éthyle que l'on sépare par distillation : Eb<sub>27</sub> : 131-132°;  $n_D^{25} = 1,4673$ ;  $d_{25} = 0,9570$ ;  $[\alpha]_{546} = -12°,77$ ;  $[\alpha]_{579} = -10°,86$ . L'acide correspondant ne peut toutefois être préparé, car la saponification provoque un déplacement de la double liaison.

Le méthyl-1-éthylène-3-cyclohexane actif résultant du chauffage de l'acide-alcool issu de la saponification de l'ester éthylique, présente les constantes suivantes : Eb<sub>760</sub> : 152°;  $n_D^{25} = 1,4572$ ;  $d_{25} = 0,8208$ ;  $[\alpha]_{546} = -58°,52$ ,  $[\alpha]_{575} = -51°,17$ .

*Sur l'acide méthyl-1-cyclohexane-isopropionique-3 actif.*  
L'aldéhyde et l'alcool correspondants:  
par M. MOUSSERON et R. GRANGER.

L'hydrogénation catalytique par le platine en milieu acétique du méthyl-1-cyclohexène- $\Delta_3$ -isopropionate-3 d'éthyle actif conduit au méthyl-1-cyclohexane-isopropionate-3 d'éthyle. Cet ester, saponifié par la potasse alcoolique, permet d'obtenir l'acide qui est ensuite distillé sous pression réduite et dont les esters méthylique et propylique ont été ensuite préparés :

	Eb <sub>760</sub>	$n_D^{25}$	$d_{25}$	$(\alpha)_{546}$	$(\alpha)_{579}$	(M) <sub>546</sub>
Acide méthyl-1-cyclohexane isopropionique-3.....		1,46491	0,9000	- 1°,95	- 1°,60	- 2°,31
Méthyl-1-cyclohexane-isopropionate-3 de méthyle.....	217°	1,44927	0,9400	- 2°,83	- 2°,44	- 5°,20
Méthyl-1-cyclohexane-isopropionate-3 d'éthyle.....	227°	1,44656	0,9205	- 2°,51	- 2°,28	- 5°,21
Méthyl-1-cyclohexane-isopropionate-3 de propyle.....	245°	1,44856	0,9200	- 2°,53	- 2°,20	- 5°,36

Ce sont des composés peu actifs, rappelant l'acide méthyl-1-cyclohexanecarbonique-3, l'acide méthyl-1-cyclohexaneacétique-3 et leurs esters.

Par réduction au moyen de l'alcool et du sodium, ces esters conduisent à l'alcool méthyl-1-cyclohexane-isopropylique-3 actif : Eb<sub>35</sub> : 122°;  $n_D^{25} = 1,46692$ ;  $d_{25} = 0,9550$ ;  $[\alpha]_{546} = -2°,35$ ;  $[\alpha]_{579} = -2°,12$ , qui oxydé par un mélange sulfo-acéto-chromique, fournit

l'aldéhyde correspondante:  $n_D^{25} = 1,4650$ ;  $d_{25} = 0,925$ ;  $[\alpha]_{546} = -1^{\circ},37$ ;  $[\alpha]_{575} = -1^{\circ},15$ ; semicarbazone F. 143-144°.

Parallèlement, par hydrogénation du méthyl-1-cyclohexane-acétate-3 d'éthyle (*Bull. Soc. Chim.*, Montpellier, mars 1939) nous avons préparé l'alcool méthyl-1-cyclohexane-éthyl-3 :  $n_D^{25} = 1,4701$ ;  $d_{25} = 0,9487$ ;  $[\alpha]_{546} = -7^{\circ},59$ ;  $[\alpha]_{579} = -6^{\circ},65$  et, après oxydation, l'aldéhyde :  $n_D^{25} = 1,505$ ;  $d_{25} = 0,927$ ;  $[\alpha]_{546} = -5^{\circ},93$ ;  $[\alpha]_{579} = -5^{\circ},22$ ; semicarbazone F. 131-132°.

*Sur quelques dérivés du décahydronaphtalène;*  
par M. MOUSSERON et R. GRANGER.

L'oxydation chromique du décahydronaphtol-2 (F. 75°) fournit la cétone correspondante qui réagit en milieu benzénique et en présence de zinc sur le bromacétate d'éthyle en donnant le décahydronaphtol-2-acétate-2 d'éthyle :  $Eb_{22} : 179^{\circ}$ ;  $n_D^{25} = 1,4806$ ;  $d_{25} = 1,027$ .

La saponification de cet ester par la potasse en milieu alcoolique conduit à l'acide décahydronaphtol-2-acétique-2, cristallisant en milieu benzénique sous forme de paillettes hexagonales F. 111-112°. Il reste dans les eaux-mères une petite quantité d'un autre acide non identifié, de poids moléculaire plus faible, constitué par des cristaux rhomboédriques F. 60-61°.

Le magnésien du 2-chlorodécahydronaphtalène se combine à l'orthoformiate d'éthyle pour donner la décahydronaphtalène-formaldéhyde. Si le composé chloré résulte de l'action de l'acide chlorhydrique sur le décahydronaphtol, le point de fusion de la semicarbazone est 176-177°; s'il est obtenu par action du pentachlorure de phosphore, celle-ci fond à 191-192°. Il existerait entre ces deux aldéhydes une isomérisie comparable à celle qui lie les décalols.

*Etude comparative de la solubilité des divers phosphotungstates de créatinine, de cystine et d'acides diaminés;*  
par MM. P. CRISTOL, J. FOURCADE et C. BÉNÉZECH.

La précipitation phosphotungstique est souvent mise à profit pour l'analyse des matières protéiques et l'identification des acides aminés entrant dans leur composition (Haussmann, *Physiol. Chem.*, 1899, **27**, 95; van Slyke, *J. biol. Chem.*, 1915, **22**, 281, etc.).

L'examen des méthodes préconisées par divers auteurs (Haussmann, van Slyke, Hanke et Koessler...) montre que les résultats obtenus sont parfois divergents et contradictoires; ces discordances semblent provenir du fait que deux acides phosphotungstiques, voisins par leur formule, mais doués de propriétés quelque peu différentes, ont dû être employés: l'acide lutéophosphotungstique:  $P_2O_5, 18 WO_3, 3OH_2 + m H_2O$  et l'acide phosphoduodécitungstique:  $P_2O_5, 24 WO_3, 3OH_2 + n H_2O$ .

Nous avons repris avec l'acide phosphoduodécitungstique nos recherches antérieures sur le pouvoir précipitant de l'acide en  $18 WO_3$  (Cristol P. et Fourcade J. *Bull. Soc. Chim.* [5], 1938, **5**, 21).

Nous nous sommes, ici encore, placés dans les conditions mêmes de la technique de désalbumination proposée par l'un de nous (Cristol P., *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1923, 5, 469-486) : cette technique consiste à faire agir à la température du laboratoire (20-21°) une solution de phosphotungstate de sodium à 10 0/0 et à libérer extemporanément l'acide phosphotungstique au moyen d'un égal volume d'acide sulfurique 0,66 N. Nous avons également étudié l'action des deux acides phosphotungstiques à la température du frigorigène (4°-5°) et à de moins fortes concentrations.

Voici quels ont été nos résultats :

*Concentration donnant lieu à la précipitation initiale en mg N par litre*

			Créatinine	Cystine	Ornithine	Lysine	Arginine	Histidine
Scl en 24W <sub>2</sub>	20°	0,50/0	1150	2400	200	2400	1250	800
		10 0/0	435	2080	1120	800	840	1000
	4°	0,50/0	360	2400	1000	1600	1000	760
		10 0/0	70	240	600	40	160	480
Scl en 18W <sub>2</sub>	20°	0,50/0	1410	440	240	200	120	120
		10 0/0	1635	680	800	800	600	360
	4°	0,50/0	1040	160	120	120	80	80
		10 0/0	1200	360	440	440	400	240

Ces résultats mettent en évidence :

1° Que le seuil de précipitation s'abaisse toujours avec la température ;

2° Que, lorsqu'on limite l'excès de réactif précipitant, l'acide lutéophosphotungstique assure une précipitation beaucoup plus poussée que l'acide phosphoduodécitungstique ;

3° Que la précipitation lutéophosphotungstique et la précipitation phosphoduodécitungstique ne sont en aucun cas comparables.

Les différences constatées entre la solubilité du lutéophosphotungstate et celle du phosphoduodécitungstate de chacun des composés étudiés se retrouvent à l'examen microscopique des cristaux obtenus, cristaux de forme spécifique et tout à fait distincts selon l'acide phosphotungstique mis en œuvre.

*Sur la répartition du chlore entre le plasma et les globules rouges, après addition de quantités variables de ClNa au sang « in vitro » ;*  
par MM. P. CRISTOL, J. FOURCADE et C. BÉNÉZECH.

Les expériences ont porté sur des sangs de moutons et des sangs humains rendus incoagulables, soit par défibrination, soit par addition d'oxalate de Na à 1 p. 1000 ou de « liquoïde » (polyanéthol sulfonate de Na) à 0,20 p. 1000. Les résultats obtenus ont été semblables dans tous les cas. L'addition de ClNa consistait à verser 0,40 cm<sup>3</sup>, exactement mesurés, de ClNa de concentration variable (10, 15, 20, 25 et 30 p. cent) dans 10 cm<sup>3</sup> de sang total. Après homogénéisation et temps de contact variable, l'analyse était conduite comme pour le sang témoin : mesure des volumes plasmatiques et globulaires, dosage du Cl dans les deux parties, etc...

*Variations du rapport globulo-plasmatique du chlore.* — L'addi-



tion « *in vitro* » au sang de quantités faibles ou fortes de ClNa abaisse le rapport ClG/ClP. Cet abaissement du rapport n'est pas dû à des erreurs expérimentales puisque nos bilans prouvent que nous avons retrouvé le ClNa ajouté avec une très bonne approximation. Nos résultats sont conformes à ceux obtenus par M. Lévy et S. Mignon (*Bull. Soc. Chim. biol.*, 1938, **20**, 145-148) et contraires à ceux de Chabanier, Lobo-Onell et M<sup>lle</sup> Lélou (*C. R. Soc. Biol.*, 1933, **113**, 1052). Les résultats de ces derniers auteurs peuvent être reproduits à condition de ne pas homogénéiser le sang après addition de ClNa; l'augmentation du rapport ClG/ClP notée par eux s'explique par la précipitation des protéides sanguins au contact d'une solution concentrée de ClNa.

*Influence du temps de contact.* — La diminution du rapport ClG/ClP est d'autant plus forte que le temps de contact du ClNa avec le sang est plus faible. En d'autres termes, l'équilibre n'est pas immédiat. En outre, l'influence du temps de contact est en liaison étroite avec la concentration du ClNa ajouté, et cette influence est d'autant plus forte que la concentration du ClNa ajouté est plus élevée.

*Perméabilité des hématies à l'ion Cl.* — Une telle perméabilité, admise par les meilleurs auteurs, a été mise en doute par M. Lévy et S. Mignon. On ne peut pas, en effet, la mettre en évidence en calculant le pourcentage du ClNa ajouté passé dans les globules. Cependant cette perméabilité apparaît très nettement si l'on calcule le pourcentage de l'augmentation du Cl des globules contenus dans un litre de sang.

Un mémoire détaillé paraîtra dans le *Bulletin de la Société de Chimie Biologique*.

*Sur certains constituants des lipides  
des tumeurs expérimentales de Flexner-Jobling du rat ;  
par P. CRISTOL, P. MONNIER et P. LAZERGES.*

De nos recherches sur la constitution lipidique des tumeurs de Flexner-Jobling (épithéliomas atypiques expérimentaux du rat), nous retiendrons les faits suivants :

1° Les lipides totaux, l'insaponifiable total, l'insaponifiable X et les acides gras totaux sont plus élevés :

a) Dans les tumeurs dont l'évolution est arrêtée que dans les tumeurs en pleine activité proliférative ;

b) Dans les tumeurs en pleine activité proliférative que dans les tumeurs nécrosées.

En effet, pour les tumeurs dont la croissance est arrêtée le taux des lipides totaux est très élevé, étant toujours supérieur à 4 pour cent de tissu frais il est de 4,3808 pour cent dans la tumeur n° 9 et atteint 4,5972 pour cent dans la tumeur n° 14. Dans les tumeurs en pleine évolution le taux des lipides, nettement plus bas, est toujours compris entre 2 et 4 pour cent de tissu frais et devient inférieur à 2 pour cent de tissu frais dans les tumeurs nécrosées.

Des variations parallèles ont lieu pour l'insaponifiable total, pour l'insaponifiable X et pour les acides gras totaux. Si les tumeurs en évolution présentent en effet une teneur moyenne de 0,3707 pour cent de poids frais en insaponifiable total (variation de 0,063 pour cent en plus ou en moins) et de 0,1076 pour cent de poids frais en insaponifiable X (variation de 0,030 pour cent en plus ou en moins), nous notons par contre une augmentation de ces taux dans les tumeurs dont le développement est arrêté (insaponifiable total : 0,5181 et 0,6888 pour cent de tissu frais ; insaponifiable X : 0,2978 et 0,4268 pour cent de tissu frais). Pour ces mêmes constituants nous avons trouvé, d'autre part, pour la seule tumeur nécrosée analysée des taux très faibles.

	N° des tumeurs	Lipides totaux	Insaponifiable total	Insaponifiable X	Cholestérol	Acides gras totaux
Tumeurs en pleine évolution	8	2,7659	0,3565	0,1021	0,2511	1,4235
	10	3,2000	—	—	0,2983	—
	11	2,6859	0,4337	0,1385	0,2952	1,3538
	12	2,1521	0,3731	0,1019	0,2713	1,1480
	13	2,2855	0,3181	0,0879	0,2310	0,1870
	Moyennes			0,3703	0,1076	
	Ecart 0/0 { + ou - }		0,063	0,030		0,145
Tumeurs à évolution arrêtée	9	4,3808	0,6888	0,4268	0,2619	2,0865
	14	4,5972	0,5181	0,2078	0,2203	2,0813
	Moyennes		0,6034	0,3623		2,5340
Tumeurs nécrosées	7	1,7523	0,2905	0,0743	0,2162	0,9069
	16	1,9458	—	—	—	—
	25	1,6025	—	—	—	—

Pour les acides gras totaux nous notons encore, en considérant les moyennes obtenues, des chiffres beaucoup plus élevés dans les tumeurs dont la croissance est arrêtée (2,5340 pour cent de poids frais), que ceux obtenus dans les tumeurs en pleine évolution (1,2780 pour cent de poids frais). Un résultat nettement plus bas (0,9069 pour cent de poids frais) est obtenu pour la seule tumeur nécrosée étudiée.

2° A ces variations bien définies s'oppose une fixité remarquable du taux du cholestérol. La moyenne obtenue pour nos huit analyses est de 0,2560 pour cent de poids frais, les écarts étant de 0,042 pour cent en plus ou en moins.

Cette constatation est intéressante ; il ressort en effet des travaux de Chauffard, Guy Laroche et Grigaut sur le cholestérol chez le fœtus aux différents stades de son évolution, que pour le foie et le rein la teneur en ce corps reste à peu près fixe au voisinage de 0,25 pour cent. D'après ces mêmes auteurs le taux du cholestérol dans le placenta reste aux environs de 0,25 pour cent durant toute la grossesse, ces faits permettent donc une fois de plus un rapprochement entre les tissus cancéreux et les tissus embryonnaires.

*Sur les coefficients lipidiques des lipides  
extraits des tumeurs de Flexner-Jobling du rat ;*  
par P. CRISTOL, P. MONNIER et P. LAZERGES.

L'étude des coefficients lipidiques des lipides extraits des tumeurs de Flexner-Jobling (épithéliomas atypiques expérimentaux du rat) nous permettent d'émettre les conclusions suivantes :

1° Les rapports  $\frac{\text{cholestérol}}{\text{lipides totaux}}$ ,  $\frac{\text{cholestérol}}{\text{insaponifiable total}}$  et  $\frac{\text{cholestérol}}{\text{acides gras totaux}}$  sont élevés, varient de façon parallèle et augmentent régulièrement avec la teneur en eau de la tumeur analysée. Alors que ces trois rapports sont respectivement de 4,79 pour cent, 42,51 pour cent et 7,37 pour cent pour la tumeur n° 14 (teneur en eau : 82,6 0/0), ils atteignent 12,33 pour cent, 74,41 pour cent et 23,8 pour cent pour la tumeur n° 7 (teneur en eau : 88,4 0/0). La teneur en cholestérol des tumeurs analysées étant fixe, comme nous l'avons déjà signalé, l'augmentation de ces rapports est entièrement due à la baisse des lipides totaux, de l'insaponifiable total et des acides gras totaux ; et cela confirme les travaux de Mayer et Shaeffer montrant que le coefficient d'imbibition d'un tissu est dû, non pas seulement au cholestérol mais surtout au rapport :

2° Les rapports  $\frac{\text{acides gras totaux}}{\text{lipides totaux}}$ ,  $\frac{\text{insaponifiable total}}{\text{lipides totaux}}$  et  $\frac{\text{insaponifiable total}}{\text{acides gras totaux}}$  ne présentent que des variations très légères d'une tumeur à l'autre (exception faite pour les tumeurs n° 9 et 14 qui, arrêtées dans leur évolution, présentent de grandes variations de ces rapports sans qu'on puisse en préciser le sens). Le rapport  $\frac{\text{acides gras totaux}}{\text{lipides totaux}}$  est remarquablement fixe (chiffres extrêmes : 50,76 et 51,75). Les deux autres rapports, bien que présentant des écarts plus importants, varient encore entre de faibles limites (chiffres extrêmes : 12,89 et 17,37 pour le rapport :

$\frac{\text{insaponifiable total}}{\text{lipides totaux}}$  et 25,04 et 32,49 pour le rapport :

$\frac{\text{insaponifiable total}}{\text{acides gras totaux}}$  :

N° des tumeurs	Teneur en eau	Cholestérol		Acides gras totaux		Insap. total	
		Lipides totaux	Insap. total	Lipides totaux	Acides gras totaux	Lipides totaux	Acides gras totaux
7	88,4	12,33	74,41	23,8	51,75	16,58	32,30
12	86,3	12,63	72,68	23,6	51,11	17,37	31,49
13	85,7	10,10	72,62	19,4	51,98	13,91	26,77
8	83,2	9,18	71,20	17,85	51,45	12,89	25,04
11	84,8	11,07	68,05	21,8	50,76	16,27	32,04
9	82,9	5,97	38,02	12,5	47,62	15,72	33,01
14	82,6	4,79	42,51	7,37	65,01	17,33	11,27

*Dosage de l'anhydride vanadique par emploi  
du chlorhydrate de benzidine;*

par MM. Emile CARRIÈRE et Henri GUITER.

L'anhydride vanadique en solution faiblement acide, provenant des vanadates alcalins ou d'ammonium, est précipité par le chlorhydrate de benzidine employé en excès, sous forme de vanadate de benzidine. Cette méthode est imitée de celle de Knorre (1); pour le dosage des tungstates en solution. On utilise une solution de 7 grammes de chlorhydrate de benzidine dans 250 cm<sup>3</sup> d'eau et 8 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique de densité 1,19. La précipitation du vanadate de benzidine est effectuée à chaud; après refroidissement le précipité filtré est lavé avec la solution de chlorhydrate de benzidine diluée trente fois.

Le précipité est séché, puis calciné à l'air. On obtient l'anhydride vanadique correspondant au vanadate dosé. La méthode est précise, à la condition que, lors de la séparation du vanadate de benzidine, le  $p_H$  du filtrat soit compris entre 3,5 et 6,5. Pour un  $p_H$  plus faible que 3,5, le vanadate de benzidine est notablement soluble. Pour un  $p_H$  supérieur à 7, on a un précipité de benzidine.

25 cm<sup>3</sup> d'une solution de métavanadate de sodium.

$\frac{1}{12,5} \text{VO}_3\text{Na} \frac{\text{mol.-g.}}{\text{litre}}$  ont donné un poids d'anhydride vanadique de 0,117 g. — 0,182 g. — 0,177 g. — 0,182 g.

Poids théorique 0,182 g.

Le précipité de vanadate de benzidine est bleu-marine; il semble répondre à la formule  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2[(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2\text{H}_2\text{O}]$  pour un  $p_H$  de 4,4; c'est un pyrovanadate.

Le grillage du précipité de vanadate de benzidine doit être pratiqué vers 800°, en projetant sur le vanadate un courant d'air.

*Monoesters de l'acide diglycolique et de ses homologues;*

par MM. Pierre VIÈLES et Mohamed AMIR.

Les monoesters méthylique, éthylique, cyclohexylique et menthylique de l'acide diglycolique  $\text{HO}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$  ont été préparés. Les diverses méthodes générales de préparation des monoesters de diacides ont été appliquées et comparées: estérification ménagée de l'acide par l'alcool; demi-saponification du diester; action de l'acide sur le diester; action de l'anhydride sur l'alcool. Elles permettent toutes d'obtenir le monoester. Toutefois, l'estérification directe de l'acide diglycolique ne permet d'isoler qu'une faible proportion de diglycolate acide d'éthyle. En effet, le diester et le monoester se forment simultanément, la concentration de ce dernier, nulle au début et à la fin de la réaction (supposée totale en présence d'un grand excès d'alcool), passe par un maximum qui, dans le cas considéré est peu élevé et qui est atteint

(1) KNORRE, *Ber.*, 1905, 38, 788.

bien avant que l'acidité initiale ait diminué de moitié; à ce moment d'ailleurs, le monoester a pratiquement disparu.

L'étude cinétique de cette réaction a été entreprise et les résultats expérimentaux ont été confrontés avec la théorie. La composition du mélange en cours d'estérification est obtenue de la façon suivante : 1° on titre l'acidité totale par la soude alcoolique, les sels de sodium précipitent; 2° on détermine l'indice de saponification du filtrat.

L'étude a été faite avec et sans catalyseurs; ces derniers ont été l'acide chlorhydrique et le sulfate de cuivre anhydre qui, bien que moins actif est d'un emploi avantageux. Les constantes  $k_1$  et  $k_2$  des deux stades successifs de l'estérification ont été calculées dans les diverses conditions expérimentales: on constate que  $k_1/k_2$  dépend de la nature du catalyseur.

Enfin divers esters acides des acides ( $l$ ) et ( $d+l$ ) méthyldiglycoliques et de l'acide ( $d+l$ ) diméthyldiglycolique (dilactylique) non encore décrits, ont pu être préparés.

*Perfectionnement à la méthode de Duclaux  
appliquée à une solution de deux acides volatils.*

MM. JAULMES et ROUSSEL ont étudié la précision obtenue en modifiant la méthode de Duclaux en distillant la solution d'acides volatils suivant la technique décrite par l'un d'eux (*J. Chim. Phys.*, 1932, p. 403) et en utilisant les constantes de distillation des acides purs mesurés précédemment (*J. Chim. Phys.*, 1933, p. 274 et 1937, p. 40).

Ils proposent pour déterminer la nature des acides mélangés une construction graphique qui réalisée sur une feuille de 1 m<sup>2</sup> donne une réponse immédiate et précise à ce problème. Ce procédé consiste à tracer une fois pour toutes sur cette feuille le réseau des courbes de distillation des acides volatils purs connus. On rapporte alors sur ce réseau les points figuratifs de la distillation fractionnée du mélange inconnu. Par deux de ces points, choisis arbitrairement on mène les parallèles à l'axe des ordonnées. On trace ensuite les droites joignant les deux points ainsi marqués sur chaque courbe du réseau, on a un ensemble de droites qui se coupent; la droite qui passe par les deux points figuratifs choisis, passe par l'intersection de deux de ces droites, montrant ainsi de quel couple d'acides est constitué le mélange. La règle des moments chimiques appliquée au problème indique alors facilement la quantité de chacun des deux acides.

La précision obtenue dans cette mesure atteint au moins 1 0/0 équivalents acides.

Une note plus détaillée paraîtra ultérieurement.

*Nouvelle méthode de détermination des acides volatils  
solubles et insolubles dans les beurres.*

MM. JAULMES et ROUSSEL ont étudié un procédé pour cette détermination basé sur l'entraînement à la vapeur d'eau. Lorsque cet

entraînement est réalisé en plaçant les acides extraits par saponification des corps gras dans un barboteur unique, il ne peut conduire à des résultats satisfaisants, car cet entraînement paraît sans limite, la dilution du distillat permettant la dissolution d'acides réputés insolubles, au contraire en utilisant comme barboteur la colonne à dix plateaux décrite par l'un de nous (ce *Bull.* 1937, p. 167) on réalise facilement l'entraînement limité et intégral des acides volatils solubles; les constantes ainsi déterminées sont un peu plus élevées que celles données par la technique R. M. W.

Comme on devait s'y attendre, la teneur du distillat en acides volatils insolubles est sensiblement constante durant tout cet entraînement, l'entraînement de ces acides ne peut donc être réalisé intégralement, mais on peut déterminer la concentration de ces acides dans la vapeur, qui est caractéristique du corps gras examiné.

#### *Etude sur l'appareil de Marsh.*

MM. JAULMES et RIVEMALE ont cherché suivant quelles règles l'arsenic s'échappe du liquide acide qui réagit sur le zinc. Ils ont constaté qu'il y a un rapport constant entre la concentration de l'hydrogène arsénié dans l'hydrogène et la concentration de l'arsenic dans le liquide, ce rapport appelé coefficient de passage  $K$  s'élève à 0,07 pour l'arsenic trivalent (concentrations exprimées en masse d'As par  $\text{cm}^3$  de  $\text{H}_2$  mesuré à  $20^\circ$  et saturé d'eau à 760 mm., et par  $\text{cm}^3$  de liquide); ce coefficient a la même valeur dans le cas de l'hydrogénation électrolytique. Il est indépendant de la concentration en arsenic, du volume de la solution arsenicale, de la température de la réaction, de la surface d'attaque du zinc et de la hauteur du parcours de l'hydrogène dans le liquide. Il dépend et seulement dans une mesure relativement faible de la concentration de l'acide, de l'activation du zinc (il augmente un peu lorsque  $\text{SO}_4\text{H}_2$  est très dilué ou lorsque le zinc est très peu activé).

Tout se passe comme si l'arsenic sous une forme volatile dans le liquide était entraîné par le courant de  $\text{H}_2$ ; ainsi est établi et vérifié l'image employée pour la première fois par Griffon et Thuret (*Bull.*, 1938, p. 1129). Il est donc possible d'appliquer à ce phénomène les lois de l'entraînement par la vapeur d'eau décrite par l'un de nous (Jaulmes, *Bull.*, 1937, p. 156). En conséquence, pour que dans un anneau il y ait au moins les 99 0/0 de l'arsenic d'une solution, il faut que le volume d'hydrogène dégagé soit au moins égal à 80 fois le volume de la solution. Ce rapport est porté à 115 dans le cas de l'arsenic pentavalent. Il est ramené à un chiffre deux fois plus petit lorsque l'on se contente de recueillir dans l'anneau seulement les 9 dixièmes de l'arsenic.

Ces règles s'appliquent évidemment au fonctionnement des méthodes de Cribier, Griffon et ses collaborateurs (ce *Bull.*, 1933, p. 1548; 1934, p. 815; 1938, p. 1129) et Martin et Pien (ce *Bull.*, 1930, p. 646).

Un mémoire détaillé est en préparation.

*Description d'un appareil de Marsh simple et précis.*

MM. JAULMES et RIVEMALE présentent un appareil de Marsh simplifié à l'extrême et destiné au travail courant, il est constitué par un flacon générateur de 125 cm<sup>3</sup>, muni d'un entonnoir de même capacité à douille large effilée à la base et touchant le fond du flacon et d'un tube porte coton de 30 cm<sup>3</sup>. Le tube d'analyse est élargi à 5 mm. dans la partie chauffée (par un petit four électrique) à 750° et réduit à 1 mm. à la sortie. La purge est réalisée intégralement et rapidement en remplissant le générateur, puis bouchant le tube d'analyse on fait accumuler le liquide dans l'entonnoir, une seule chasse d'hydrogène réalise la purge complète de l'appareil, le liquide est accumulé à nouveau dans l'entonnoir d'où on le retire avec une pipette. L'appareil vide de liquide et plein d'hydrogène est prêt à l'emploi. Le générateur doit être préalablement garni avec dix grammes de zinc pur, coulé en un seul globule et platiné en surface. Il est préférable de le refroidir avec de l'eau glacée. A la suite du tube d'analyse, on place un tube garni d'un papier au Cl<sub>2</sub>Hg destiné à vérifier la dissociation de l'AsH<sub>3</sub>. Sensibilité : 0,001 milligrammes d'arsenic.

*Appareil de Marsh décelant le 0,0001 milligramme d'arsenic.*

MM. JAULMES et RIVEMALE présentent un micromarsh plus sensible que tous ceux qui ont été décrits jusqu'à présent. Il se compose d'un tube en U dissymétrique constitué par deux tubes de 15 cm<sup>3</sup> placés à des niveaux différents et reliés par un tube semi-capillaire. La branche inférieure constitue le générateur, la branche supérieure l'entonnoir permettant l'accumulation du liquide destiné à chasser l'air de tout l'appareil. Le générateur contient un globule de zinc pur de 1 g. platiné en surface. Il est relié directement au tube d'analyse constitué par un tube de 3 mm. de large (chauffé à 750° dans un four électrique), soudé à un tube de 1 mm. où l'arsenic se déposera. Un tampon de coton sec est placé à l'entrée du tube d'analyse pour retenir les particules de liquide et dessécher le gaz. L'appareil générateur doit être entièrement plongé dans la glace fondante. L'appareil ainsi construit permet de déceler 0,0001 mg. dans 5 cm<sup>3</sup> liquide, il est donc aussi sensible que la plupart des appareils utilisant les papiers aux sels d'Ag ou de Hg.

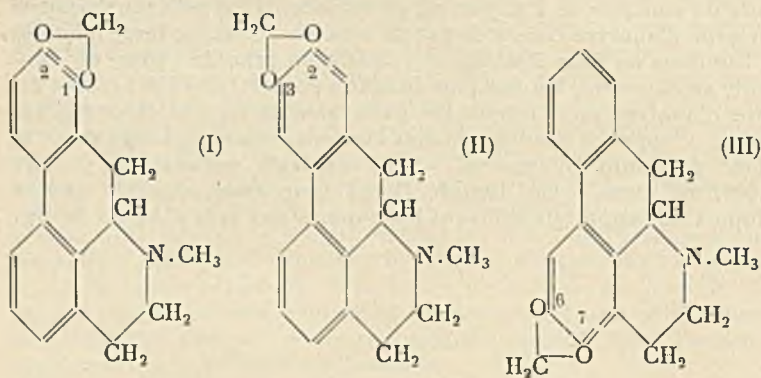
## MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 1. — Sur les alcaloïdes de *Roemeria Refracta* D. C.  
 Constitution de la Roémérine. 5<sup>e</sup> Mémoire sur les alcaloïdes des Papparécées; par S. YUNOUSOFF, R. KONOWALOWA et A. ORÉKHOFF.

(9.5.1939.)

L'hydrolyse du groupe dioxy-méthylénique de la roémérine donne une base diphenolique  $C_{17}H_{17}NO_2$  (nor-roémérine) différente de l'aporphine. La méthylation de la nor-roémérine conduit à un éther diméthylé  $C_{19}H_{21}NO_2$ . La dégradation de ce dernier d'après la méthode de Hofmann conduit à un diméthoxy-vinyle-phénanthrène. L'oxydation de ce dernier donne un acide diméthoxy-phénanthrène-carbonique; après élimination de  $CO_2$ , on obtient un diméthoxy-phénanthrène identique avec le diméthyle-morphol (3-4-diméthoxy-phénanthrène). Ces faits établissent la constitution de la roémérine, comme celle d'une 5-6 méthylène-dioxy aporphine.

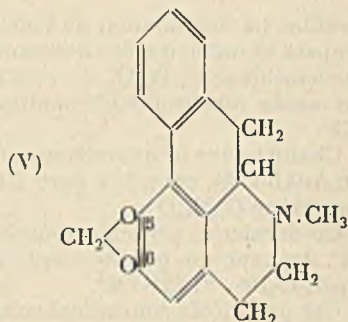
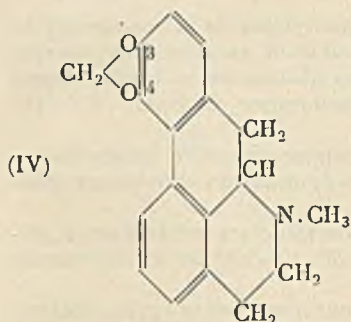
Nous avons montré dans nos précédents mémoires (1) que la roémérine  $C_{18}H_{17}NO_2$  possède la constitution d'une méthylène-dioxy-aporphine et que parmi les cinq formules théoriquement possibles (I-V), les schémas II et III sont exclus par le fait de la non-identité du produit final de sa dégradation avec le 2-3-méthylène-dioxy-phénanthrène synthétique.



Pour élucider complètement la constitution de la roémérine, il s'agissait par conséquent de faire le choix entre les trois formules restantes (I, IV et V).

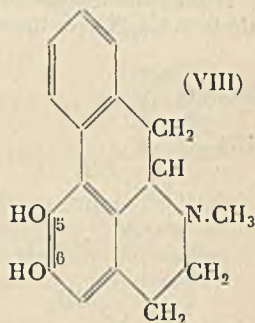
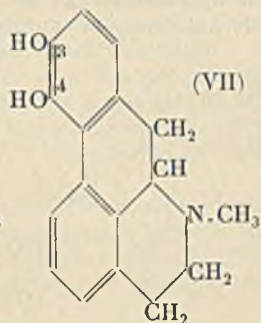
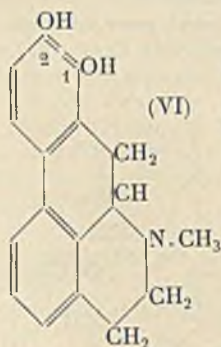
(1) KONOWALOWA, YUNOUSOFF et OREKHOFF, *Bull. Soc. Chim.* (5) 1939, 6.





La solution de ce problème a pu être réalisée par la voie suivante.

En soumettant le groupe dioxyméthylénique de la roémérine à l'hydrolyse, on devrait aboutir à une base diphenolique, ayant l'une des trois constitutions VI - VIII.



De ces trois formules, le schéma VII représente la constitution de l'apomorphine bien connue. Or, en soumettant la roémérine à l'hydrolyse par l'acide sulfurique et la phloroglucine, nous avons obtenu une base diphenolique cristallisée, ayant la composition  $C_{17}H_{17}NO_2$  et nettement différente de l'apomorphine (v. partie expérimentale), à laquelle nous avons donné le nom de nor-roémérine.

Ce fait démontre que la formule VII est exclue, et que la roémérine ne peut pas posséder la constitution d'une 3-4-méthylène-dioxy-aporphine (Form. IV).

En soumettant la base diphenolique  $C_{17}H_{17}NO_2$  (nor-roémérine) à la méthylation par le diazométhane, nous avons obtenu son éther diméthylé  $C_{19}H_{21}NO_2$  admirablement cristallisé, F. 165-166° et  $[\alpha]_D = -145^\circ$ , ce qui démontre une fois de plus la non-identité de la nor-roémérine avec l'apomorphine. En effet, la diméthyle-apomorphine est décrite (2) comme étant un corps amorphe, incristal-

(2) KNORR et RAABE, *Ber.*, 1908, 41, 3050.

lisible. La dégradation de l'éther diméthylque de la nor-roémérine d'après la méthode de Hofmann, conduit à un diméthoxyvinylphénanthrène  $C_{18}H_{16}O_2$ . F. 86-87°. L'oxydation de ce dernier donne un acide diméthoxy-phénanthrène-carbonique  $C_{17}H_{14}O_4$ . F. 212-213°.

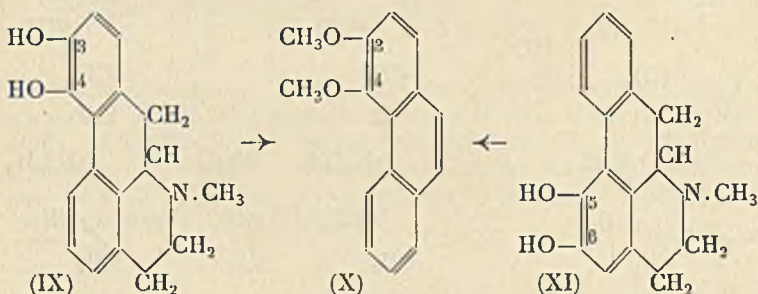
Chauffé avec la quinoléine et le « copper-chromite catalysator » de Adkins (3), cet acide perd  $CO_2$  en donnant un diméthoxy-phénanthrène  $C_{16}H_{14}O_2$ .

Ce dernier se présente sous forme de tablettes cristallines F. 43-44°, donnant un picrate rouge-rubis F. 105-106° et un dibromure  $C_{16}H_{12}O_2Br_2$ . F. 124-125°.

Ces propriétés concordent exactement avec celles qu'on indique pour le 3-4-diméthoxy-phénanthrène (diméthyl-morphol), obtenu aussi bien par synthèse (4) que par méthylation du morphol (5) et du méthylmorphol (6), résultants de la dégradation des alcaloïdes de la série morphinique.

La comparaison directe de notre produit, ainsi que de son dibromure et de son picrate, avec les produits correspondants, obtenus à partir de l'apomorphine, a démontré leur identité.

Il est évident que le diméthylmorphol (X) ne peut provenir que de la 3.4- (IX) ou bien de la 5.6-dioxy-aporphine (XI).



Or, comme nous l'avons montré plus haut, la position 3.4 des groupes OH de la nor-roémérine est exclue par le fait de la non-identité de l'apomorphine et de la nor-roémérine. Il s'ensuit que seule la position 5.6 (formule XI) peut correspondre à la constitution de la nor-roémérine.

Dans la roémérine elle-même, le groupement dioxyméthylénique occupe évidemment la même position 5.6 et la constitution de cet alcaloïde doit être exprimée par le schéma XII, qui est ainsi définitivement démontré.

Enfin, il est nécessaire de s'arrêter brièvement sur une particularité de la marche de la dégradation de la diméthyle-nor-roémérine, d'après la méthode de Hofmann.

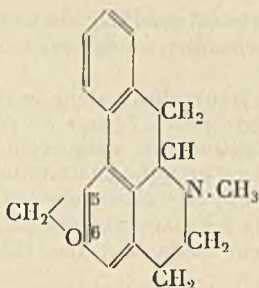
(3) ADKINS, *J. Amer. Ch. Soc.*, 1931, 53, 1091.

(4) PSCHORR, *Ber.*, 1900, 33, 1810.

(5) BARGER, *J. Ch. Soc.*, 1918, 113, 218.

(6) VONGERICHTEN, *Ber.*, 1900, 33, 352.

(XII)



Nous avons montré précédemment que la dégradation de la roémérine elle-même se fait d'une manière tout à fait normale et donne, avec un rendement presque quantitatif, la des-N-méthyl-roémérine optiquement inactive.

Par contre, le chauffage de l'iodométhylate de la diméthyle-nor-roémérine avec HOK alcoolique donne, à côté du produit normal (diméthyle-des-N-méthyle-nor-roémérine) (R<sup>v</sup> = 73 0/0 de la théorie), aussi une certaine quantité (env. 11 0/0 de la théorie) du produit final de la dégradation, soit du diméthoxy-vinyle-phénanthrène, accompagné de triméthylamine.

Un cas analogue de dégradation anormale a été constaté par E. Späth (7) dans le cas de la corydaline. Dans ce cas l'élimination de triméthylamine a lieu non pas dans la 3<sup>e</sup> phase de la dégradation, comme il fallait s'y attendre, mais déjà au cours de la 2<sup>e</sup> phase de la réaction.

Il est assez difficile de donner une interprétation rationnelle d'une telle différence de comportement entre la roémérine et l'éther diméthylé de la nor-roémérine, qui ne diffèrent que par le remplacement d'un groupe dioxy-méthylénique par deux groupes méthoxyles.

#### PARTIE EXPÉRIMENTALE.

##### *Hydrolyse du groupement dioxyméthylénique de la roémérine. Formation de la nor-roémérine.*

12 g. de chlorhydrate de roémérine sont mélangés avec 16 g. de phloroglucine et 100 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique concentré ( $d=1,18$ ) et chauffés en tube scellé 6 heures à 140-150°. Le contenu des tubes est dilué de 100 cm<sup>3</sup> d'eau, alcalinisé par l'ammoniaque et épuisé à l'éther. La solution étherée se colore rapidement à l'air en vert grisâtre; elle doit être concentrée, aussi rapidement que possible, à un volume de 100 cm<sup>3</sup>. Par refroidissement la nor-roémérine se dépose sous forme de petits cristaux F. 162-164°. Rendement 6 g.

L'eau-mère étherée, additionnée d'acide chlorhydrique alcoolique, dépose encore 3,3 g. de chlorhydrate de nor-roémérine cristallisé.

(7) E. SPÄTH et MOSETTIG, *Lieb. Ann.*, 1923, 433, 138.

La nor-roémérine brute est purifiée par cristallisation dans l'acétone chaude; on l'obtient ainsi sous forme de paillettes brillantes et incolores F. 162-164°.

La nor-roémérine est très soluble dans le chloroforme et l'alcool, peu soluble dans le benzène et l'éther de pétrole; insoluble dans l'eau. Les alcalis caustiques la dissolvent facilement, mais la solution alcaline se colore presque instantanément en brun foncé.

La base cristallisée peut être conservée pendant des mois, sans altération notable; mais à l'état finement pulvérisé, elle se colore assez rapidement en brun et devient insoluble dans les dissolvants usuels.

Humectée par  $\text{NO}_3\text{H}$  concentré, la nor-roémérine donne une coloration violacée persistante, tandis que l'apomorphine donne, dans les mêmes conditions, une coloration violette, virant rapidement au rouge sang.

Une solution de 0,01 g. de nor-roémérine dans 1  $\text{cm}^3$  de  $\text{CO}_3\text{NaH}$ , additionnée de 3 gouttes de  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$  à 10 0/0, se colore en vert gris; en agitant cette solution avec du benzène, ce dernier se colore en vert. Avec l'apomorphine la couche benzénique se colore en rouge violacé.

$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}$	Calculé	C 76,36	H 6,36	N 5,24
	Trouvé	76,63 et 76,48	6,48 et 6,37	5,21 et 5,18

Le chlorhydrate de la nor-roémérine s'obtient en neutralisant une solution étherée de la base par l'ac. chlorhydrique alcoolique. Le sel se dépose sous forme d'une poudre blanche qui s'altère rapidement à l'air. Desséchée dans le vide, le sel devient stable à l'air. Il cristallise dans l'eau en aiguilles F. 219-220°. Une ébullition prolongée avec l'eau est à éviter, car le sel se colore dans ces conditions en brun.

$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N} \cdot \text{ClH}$	Calculé	Cl 11,60	Trouvé	Cl 11,36
---	---------	----------	--------	----------

#### Méthylation de la nor-roémérine par le diazométhane (O-O-diméthyl-nor-roémérine).

3 g. de nor-roémérine (F. 162-164°) sont mis en suspension dans 25  $\text{cm}^3$  d'alcool méthylique anhydre et additionnés d'une solution étherée de diazométhane, obtenue à partir de 15 g. de nitroso-méthylurée. La nor-roémérine passe peu à peu en solution et il se produit un dégagement régulier d'azote. Après 48 heures de repos, on ajoute encore une solution de diazométhane, préparée à partir de 4 g. de nitroso-méthylurée, on laisse reposer 24 heures et on distille au bain-marie une partie de l'éther et l'excès de diazométhane. La solution étherée résiduelle est lavée à la soude diluée et à l'eau et réduite à un volume de 20  $\text{cm}^3$  env. Par refroidissement dans la glace, l'éther diméthylé de la nor-roémérine cristallise en petits prismes incolores (F. 165-166°). L'eau mère, donne, par évaporation partielle, encore 1,4 g. du même produit.

La diméthyl-nor-roémérine est facilement soluble dans le chloroforme, plus difficilement dans l'éther, l'alcool et l'acétone, insolu-

ble dans l'eau. En la faisant cristalliser dans l'acétone (1 : 13) on l'obtient en forme de magnifiques prismes hexagonaux. F. 165-166°.

0,1892 g. de substance dans 10 cm<sup>3</sup> de chloroforme.

$l = 0,95$  dm.  $\alpha_D = -2^{\circ},6$   $[\alpha]_D = -145^{\circ},25$ .

C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N      Calculé    C 77,29    H 7,41    N 4,74      Trouvé    C 77,18    H 6,90    N 4,54

*Chlorhydrate.* — Obtenu en solution acétonique et recristallisé dans un mélange (1 : 4) d'acétone et d'éther, ce sel forme des cristaux aiguillés F. 242-243°.

C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N.HCl      Calculé    Cl 10,70      Trouvé    Cl 10,65

*Iodométhylate.* — 2 g. de diméthyl-nor-roémérine dissous dans 15 cm<sup>3</sup> d'alcool méthylique, et additionnés de 2,5 cm<sup>3</sup> d'iodure de méthyle, sont chauffés 1 heure au bain-marie à reflux. On chasse l'alcool et on fait cristalliser le résidu solide dans un mélange (1 : 1) d'acétone et de benzène. On obtient ainsi l'iodométhylate sous forme de petits cristaux tabulaires F. 164-167°.

C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N.CH<sub>2</sub>I      Calculé    I 20,06      Trouvé    I 23,57

#### *Action de la potasse alcoolique sur l'iodométhylate.*

3 g. d'iodométhylate de la diméthyl-nor-roémérine sont chauffés pendant 1 heure avec 12 g. de HOK et 30 cm<sup>3</sup> d'alcool méthylique. Au cours de la réaction on observe un dégagement notable de triméthylamine. L'alcool est ensuite distillé au bain-marie, le résidu repris par 25 cm<sup>3</sup> d'eau et épuisé à l'éther.

La solution étherée est agitée avec de l'acide chlorhydrique (solution acide A), lavée à l'eau et distillée. On obtient ainsi un résidu cristallin (0,2 g. soit 11 0/0 de la théorie) d'un produit non basique F. 83-85°. Recristallisé dans l'éther, ce produit (diméthoxy-vinylphénanthrène) fond à 86-87° et s'est révélé comme identique au produit final de la dégradation (voir plus loin).

La solution acide A est alcalinisée par HONa à 40 0/0 et épuisée à l'éther. On obtient, après élimination du dissolvant, la O-O-diméthyl- des N-méthyle-nor-roémérine sous forme d'une masse semi-liquide. Rendement : 1,6 g. (soit 73 0/0 de la théorie).

*Iodométhylate.* — 1,6 g. de base ainsi obtenue, sont additionnés de 10 cm<sup>3</sup> d'alcool méthylique et de 2 cm<sup>3</sup> d'iodure de méthyle et chauffés à reflux pendant 1 heure. L'iodométhylate se dépose aussitôt à l'état cristallisé. Rendement : 2,2 g. Après deux cristallisations dans l'alcool méthylique, on obtient des cristaux F. 277-278°, optiquement inactifs.

C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>ONI      Calculé    I 25,94      Trouvé    I 26,03

#### *Action de la potasse alcoolique sur l'iodométhylate de la O-O-diméthyl- des N-méthyl- nor-roémérine (Formation de 5.6-diméthoxy-8-vinyl-phénanthrène).*

2,4 g. d'iodométhylate (F. 277-278°) sont chauffés à reflux avec 8 g. de HOK et 25 cm d'alcool méthylique. Il se produit aussitôt un

dégagement abondant de triméthylamine. Après 2 heures de chauffage, on distille l'alcool, on reprend le résidu par 25 cm<sup>3</sup> d'eau et on épuise à l'éther. La solution étherée est lavée à l'acide chlorhydrique à 5 0/0 et distillée de B.-M. Le résidu (1,2 g.) fond, après cristallisation dans l'éther, à 86-87°. Facilement soluble dans les dissolvants usuels, à l'exception de l'éther de pétrole; insoluble dans l'eau.

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>      Calculé      C 81,81    H 6,06      Trouvé      C 81,74    H 6,13

*Oxydation du 3.4-diméthoxy-1-vinyl-phénanthrène.  
(Acide 3.4-diméthoxy-phénanthrène-1-carbonique.)*

5,2 g. de diméthoxy-vinyl-phénanthrène sont dissous dans 300 cm<sup>3</sup> d'acétone et additionnés peu à peu (à la T. de 10°) de 15 g. de MnO<sub>4</sub>K finement pulvérisé. La décoloration, qui se fait très rapidement au début, se ralentit vers la fin. Après 1 heure et demie on décompose les restes de permanganate par quelques gouttes de formol et on essore le précipité formé. Ce dernier est lavé à l'eau chaude. L'eau mère acétonique est distillée au b.-m., le résidu est additionné de la solution aqueuse, obtenue par lavage du précipité. Cette solution est acidulée par l'ac. chlorhydrique dilué et épuisée à l'éther. En concentrant l'extrait étherée à un volume de 30 cm<sup>3</sup> environ, on obtient un dépôt cristallin, jaunâtre, F. 268-210°. Rendement : 3,8 g. L'eau mère donne encore 0,7 g., du même produit.

Recristallisé dans l'acétone ou l'alcool méthylique, l'acide diméthoxy-phénanthrène-carbonique se présente sous forme de cristaux aiguillés. F. 212-213°. Facilement soluble dans l'acétate d'éthyle et le chloroforme, plus difficilement dans l'alcool, l'éther et l'acétone, insoluble dans l'eau.

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>      Calculé      C 72,31    H 4,96      Trouvé      C 72,30 et 72,37    H 4,89 et 5,04

*Elimination de CO<sub>2</sub>. Formation de 3.4-diméthoxy-phénanthrène.*

3 g. d'acide diméthoxy-phénanthrène-carbonique sont mélangés avec 6 g. de « cooper-chromite catalysator » et 25 cm<sup>3</sup> de quinoléine et chauffés à l'ébullition jusqu'à cessation complète du dégagement de CO<sub>2</sub> (2 heures environ). On dilue la masse de 250 cm<sup>3</sup> d'éther et on élimine le catalyseur par filtration. La solution étherée est lavée d'abord à l'acide chlorhydrique à 10 0/0 jusqu'à élimination complète de quinoléine, puis à la soude à 5 0/0 et finalement à l'eau. Il reste, après l'élimination de l'éther, une huile brune (2,2 g.) qu'on a distillée dans le vide. L'huile jaune clair ainsi obtenue (1,4 g.) cristallise par trituration avec un peu d'éther. Recristallisé dans l'alcool tiède, le produit forme des tablettes transparentes F. 43-44°. Un mélange avec le 3.4-diméthoxy-phénanthrène (diméthyl-morphol), préparé à partir de l'apomorphine, fond à la même température.

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>      Calculé      C 80,67    H 5,58      Trouvé      C 80,39 et 80,66    H 5,58 et 6,02

Le picrate, obtenu en solution alcoolique, forme des cristaux rouge rubis F. 105-106°.

Le dibromure, obtenu par bromuration du diméthylmorphol en solution chloroformique et recristallisé dans l'acide acétique, forme de fines aiguilles incolores. F. 124-125°.

$C_{10}H_{13}O_2Br_2$       Calculé      Br 40,40      Trouvé      Br 40,73

Le picrate et le dibromure ne donnent pas de dépression du P.F. avec les dérivés correspondants du diméthyl-morphol, obtenus à partir de l'apomorphine.

### *Préparation du diméthyl-morphol à partir de l'apomorphine.*

3 g. d'acide 3-4-diméthoxy-phénanthrène-8-carbonique, préparé à partir de l'apomorphine d'après le procédé décrit par Pschorr et Karo (8), sont mélangés avec 6 g. de « copper-chromite catalysator » et 25 cm<sup>3</sup> de quinoléine et chauffés à l'ébullition pendant 2 heures. En traitant la masse d'une manière analogue à celle de l'acide isomère, on obtient une huile, cristallisant par refroidissement, F. 43-44°, et donnant un picrate rouge rubis F. 105-106°, et un dibromure F. 125-126°.

Le diméthylmorphol ainsi obtenu, ainsi que son picrate et son dibromure, ne donnent pas de dépression du P.F. avec les produits obtenus par dégradation de la roémérine.

(Institut de recherches chimiques et pharmaceutiques.  
Section des alcaloïdes. Moscou).

## **N° 2. — Réactions photochimiques dans la série des dérivés o-nitro-benzylidène-acétals. (XIII) (1) (o-nitro-benzylidène-xylose et o-nitro-benzylidène-cyclohexandiol-1.2); par I. TANASESCU et M. IONESCU.**

(19.5.1938.)

Par condensation du xylose avec l'o-nitrobenzaldéhyde, sous l'action du P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, on obtient le di-o-nitrobenzylidène-1,2,3,5-xylose, substance blanche, F. 110-115° qui, par insolation, en solution chloroformique, s'isomérise en o-nitrobenzylidène-1,2-o-nitrosobenzoyl-3-xylose, dont on a établi la constitution et préparé plusieurs dérivés.

Par condensation du cyclohexandiol-1,2 (double moléculaire, F. 73°) avec l'o-nitrobenzaldéhyde, sous l'action du SO<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (1 : 1 en volumes) on a synthétisé l'o-nitrobenzylidène-cyclohexandiol-1.5, substance cristalline, F. 104-105° qui, par insolation en solution benzénique, s'isomérise en o-nitrosobenzoyl-cyclohexandiol-1,2, substance cristalline, F. 145-146° dont on a établi aussi la constitution et préparé plusieurs dérivés.

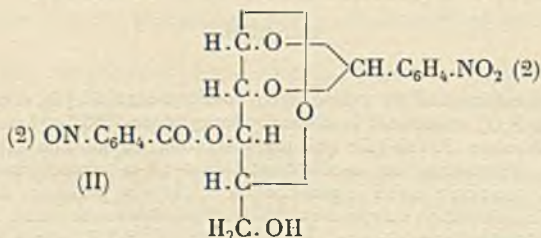
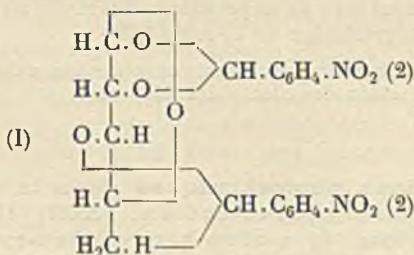
(8) PSCHORR et KARO, *Ber.*, 1906, 39, 3124.

(1) Note XII, *Bull. Soc. Chim. France* (5), 1938, 5, 1446.

Dans une série de mémoires antérieurs (2), on a démontré que les oses et les osides sont capables de s'acétaliser avec l'*o*-nitrobenzaldéhyde, sous l'action du  $P_2O_5$ . Dans ce cas, la formule des di-*o*-nitrobenzylidène-hexoses reste incertaine parce que seulement quatre des cinq oxhydriles libres des hexoses sont intéressés dans la fonction acétalique; la position du cinquième oxhydrile qui reste libre n'a pas été établie d'une manière absolue.

Comme dans le cas des pentoses il n'y a que quatre oxhydriles libres, la structure des acétals obtenus, par condensation avec l'*o*-nitrobenzaldéhyde, peut être établie sans ambiguïté. Dans ce but, on a étudié la condensation du *d*-xylose (F. 145-148°) avec l'*o*-nitrobenzaldéhyde, sous l'action du  $P_2O_5$ , par échauffement à 40-45°. On obtient dans ce cas un di-*o*-nitrobenzylidène-1,2-3,5-xylose (I), substance blanche, cryptocristalline, F. 110-115°. Dans ce cas aussi, comme dans le cas des acétals des hexoses, le point de fusion n'est pas très net et nous sommes tentés de croire qu'il s'agit d'un mélange de stéréoisomères (3) mais qui dans nos conditions expérimentales ne sont pas séparables.

Cet acétal aussi, exactement comme ceux de la série des hexoses, soumis aux radiations solaires, dans une solution chloroformique s'isomérise et engendre la substance (II), qui est un *o*-nitrobenzylidène-1,2-*o*-nitrosobenzoyl-3-xylose.



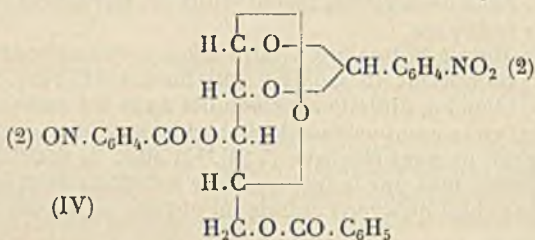
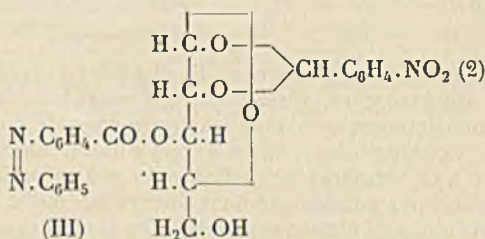
En ce qui concerne la constitution de l'isomère (II) elle est en accord avec les faits suivants: La présence de la fonction nitroso

(2) I. TANASESCU et E. CRACIUNESCU. *Bull. Soc. Chim. France* (5), 1936, 3, 581. *Idem.* (5), 1936, 3, 1517. — I. TANASESCU et M. IONESCU. *Idem.* (5), 1936, 3, 1511.

(3) *Bull. Soc. Sci. Cluj*, 1924, 2, 216. *Bull. Soc. Chim. France* (4), 1930, 47, 457. *Idem.* 1932, 51, 1556.

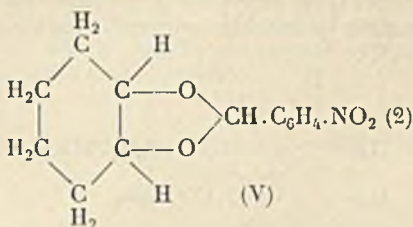


est mise en évidence par l'apparition d'une couleur verte des solutions de cette substance. Le fait que seulement un groupement *o*-nitrobenzylidénique subit une isomérisation photochimique est mis en évidence par la formation avec l'aniline, d'un mono-azo-dérivé de formule (III). Le produit photochimique étant acylable, il en résulte d'après les observations faites dans les cas précédents (4) qu'on a mis en liberté par isomérisation photochimique un oxhydre primaire de sorte que le dérivé benzoylé du produit photochimique a la formule (IV). En tenant compte aussi que le produit photochimique n'est pas réducteur il en résulte que c'est le groupement *o*-nitrobenzylidénique-3,5 qui a subi l'isomérisation photochimique.



Dans le but de généraliser l'acétalisation des polyols on a étudié aussi l'acétalisation du cyclohexane-diol-1,2 avec l'*o*-nitrobenzal-déhyde.

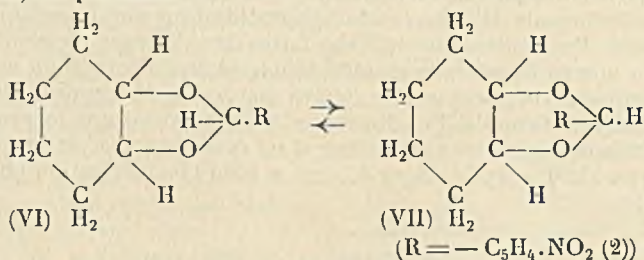
Par condensation du cyclohexandiol-1,2 (double moléculaire, F. 73°) avec l'*o*-nitrobenzal-déhyde sous l'action du P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et mieux encore sous l'action du SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> (1 : 1 en volumes) on obtient un *o*-nitrobenzylidène-cyclohexandiol-1,2 (V), substance blanche, cristalline, F. 104-105°, insoluble dans l'eau et dans l'alcool dilué



(4) *Bull. Soc. Chim. France* (5), 1938, 5, 1446.

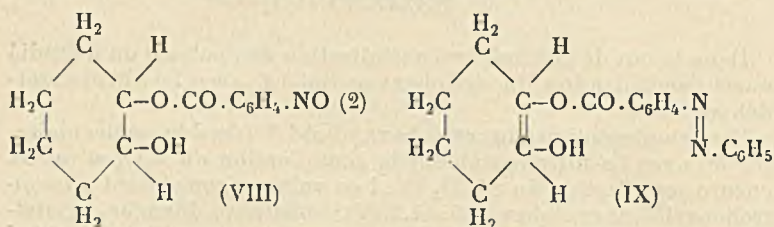
à froid; facilement soluble dans l'alcool dilué 96 0/0, chloroforme, benzène, etc.

Dans ce cas aussi (3), la formation de deux stéréoisomères (VI ou VII) est possible.

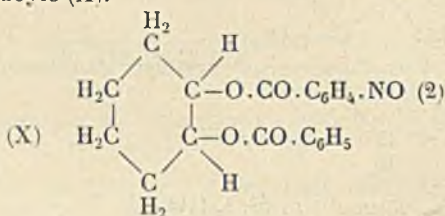


La substance obtenue par nous (F: 104-105°) représenterait la forme stable de l'isomère, c'est-à-dire, probablement, la forme *trans*. Nous mentionnons que dans quelques-unes de nos synthèses (voir la partie expérimentale) nous avons obtenu aussi une substance huileuse à la température ordinaire et qui se solidifie en une masse cristalline par refroidissement énergique mais, à cause de la petite quantité nous n'avons pas pu l'étudier. Nous supposons qu'il s'agit dans ce cas de la forme labile du stéréoisomère, probablement la forme *cis*.

Par exposition à la lumière solaire d'une solution benzénique de l'acétal (V) on obtient un isomère qui fond à 145-146°. Substance cristalline, blanche, difficilement soluble dans les solvants usuels. Sa formule, vu le comportement photochimique des *o*-nitrobenzylidène-polyols, ne peut être que (VIII). En effet, la fonction nitroso est caractérisée tant par le fait que ses solutions sont colorées en vert que par celui qu'avec l'aniline on obtient un azodérivé (IX).



La mise en liberté d'un oxhydrile a été mise en évidence par le fait que cet isomère photochimique est capable d'engendrer un dérivé benzoylé (X).



Les problèmes de stéréoisomérisation cyclique, posés par les substances étudiées plus haut, feront l'objet des recherches ultérieures.

### PARTIE EXPÉRIMENTALE.

#### *Di-o-nitrobenzylidène-1,2-3,5-xylose.* (I) $C_{19}H_{16}O_9N_2$ .

1 g. de xylose, 1 g. d'*o*-nitrobenzaldéhyde et 1 g. de  $P_2O_5$ , mélangés intimement dans un mortier, sont chauffés dans un flacon de Erlenmayer bouché, à 40-45° (dans une étuve) pendant 6-7 heures. Après ce laps de temps on laisse macérer avec de l'eau froide (10-12 heures) pour enlever le  $P_2O_5$  et le xylose qui ne sont pas entrés en réaction et ensuite, après décantation de l'eau, on laisse macérer 12 heures avec de l'alcool éthylique pour enlever l'*o*-nitrobenzaldéhyde qui n'a pas réagi. La masse brute qui reste après la décantation de l'alcool est recristallisée dans l'alcool isoamylique. Substance blanche, F. 110-115°.

Analyse	$C_{19}H_{16}O_9N_2$	Calc.	C 54,80	H 3,81	N 6,72
		Tr.	54,48	4,06	6,81

*Observation.* — La substance brûle difficilement; c'est pourquoi les données analytiques sont en général faibles.

#### *o-Nitrobenzylidène-1,2-o-nitrosobenzoyl-3-xylose.* (II) $C_{19}H_{16}O_9N_2$ .

Une solution chloroformique de l'acétal (I) (0,2 g. d'acétal dans 20 cm<sup>3</sup> de chloroforme) exposée à la lumière solaire, laisse déposer l'isomère photochimique. (II). L'isomérisation est en général très rapide (quelques heures, en été). La vitesse de l'isomérisation est en fonction de l'intensité de la lumière. On filtre, et continue l'insolation de la solution plusieurs fois. La solution incolore de l'acétal devient verte au commencement de l'insolation et vire ensuite sous l'action de la lumière vers le jaune et le jaune-brun. La substance obtenue a une faible teinte jaune et fond à 130-135°. On peut la recristalliser dans l'alcool isoamylique. Peu soluble dans les solvants usuels.

Analyse	$C_{19}H_{16}O_9N_2$	Calc.	C 54,80	H 3,81	N 6,72
		Tr.	53,99	3,06	6,70

*Observation.* — La substance (II) brûle encore plus difficilement que l'acétal (I); c'est pourquoi les analyses sont en général encore plus faibles que dans le cas précédent.

#### *Azodérivé du o-nitrobenzylidène-1,2-o-nitrosobenzoyl-3-xylose.* (III) $C_{25}H_{21}O_8N_3$ .

Une solution de 0,2 g. isomère photochimique et 0,9 g. d'aniline dans 15 cm<sup>3</sup> d'acide acétique glacial sont chauffés 1 heure au bain-

marie. On précipite avec de l'eau et la masse brute est recristallisée dans l'alcool isoamylique. Substance rouge brique F. 160-165° avec contraction préalable.

Analyse  $C_{23}H_{21}O_3N_2$  Calc. N 8,53 Tr. N 8,37

*o*-Nitrobenzylidène-1,2-*o*-nitrosobenzoyl-3-benzoyl-5-xylose.

(IV)  $C_{26}H_{20}O_{10}N_2$ .

0,3 g. de produit photochimique (II), 1,5 g. de chlorure de benzoyle et 5 cm<sup>3</sup> de pyridine sont agités 1/2 heure et laissés en repos 3 heures à la température ambiante. On verse ensuite dans 100 cm<sup>3</sup> SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> 10 0/0, lave par décantation avec de l'eau et laisse ensuite 16 heures la masse brute sous l'eau. La masse brute est recristallisée dans l'alcool éthylique 96 0/0. Substance avec une faible teinte jaune, F. 85-90°.

Analyse  $C_{26}H_{20}O_{10}N_2$  Calc. C 60,00 H 3,84 N 3,38  
Tr. 60,66 3,66 4,49

*o*-Nitrobenzylidène-cyclohexandiol-1,2. (V)  $C_{13}H_{15}O_4N$ .

1° 1 g. de cyclohexandiol-1,2 (double moléculaire F. 73°) est dissous en 3 cm<sup>3</sup> SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> 75 0/0 (1 : 1 en volumes), on ajoute 2 g. d'*o*-nitrobenzaldéhyde, agite 2 heures et laisse ensuite en repos 24 heures à la température ambiante. On verse la solution dans l'eau (environ 100 cm<sup>3</sup>). La masse brute, visqueuse qui se forme est macérée 4-5 heures avec environ 50 cm<sup>3</sup> d'alcool éthylique dilué (1 : 1). On répète cette macération 3-4 fois. On enlève de la sorte l'excès d'*o*-nitrobenzaldéhyde qui n'a pas réagi. La substance brute qui reste est recristallisée dans la benzine (fraction 70-100°). Par refroidissement il se dépose de la solution benzénique l'acétal cristallin, blanc, F. 104-105°. La substance est insoluble dans l'eau, l'alcool éthylique dilué; facilement soluble dans l'alcool éthylique 96 0/0, chloroforme, benzène, etc.

Par évaporation de la benzine qui a laissé déposer l'acétal on obtient une portion huileuse à la température ambiante et qui cristallise par refroidissement à l'aide de la glace. L'obtention de cette substance n'étant pas constante (il s'agit probablement de l'isomère *cis*) on a ajourné l'étude.

2° 1 g. de cyclohexandiol-1,2 (double moléculaire), 1 g. d'*o*-nitrobenzaldéhyde et 1 g. de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sont intimement mélangés dans un mortier et ensuite chauffés à 40-45° dans un flacon d'Erlenmeyer, bouché pendant 6 heures, dans une étuve. Pour obtenir l'acétal pur, on procède exactement comme dans le cas précédent. Le rendement est plus faible que dans la synthèse précédente.

Analyse  $C_{13}H_{15}O_4N$  Calc. C 62,63 H 6,02 N 5,62  
Tr. 63,07 6,47 5,93

*o*-Nitrosobenzoyl-cyclohexandiol-1,2. (VIII)  $C_{13}H_{15}O_4N$ .

Une solution benzénique (0,5 g. d'acétal V dans 20 cm<sup>3</sup> de benzène), exposée à la lumière solaire, se colore d'abord en vert et

ensuite laisse déposer l'isomère photochimique (VIII), blanc, cristallin, F. 145-146°, avec une violente décomposition. La substance est en général difficilement soluble, même à chaud, dans les solvants usuels. La solution de cet isomère est colorée en vert. (Fonction nitroso).

Analyse	$C_{13}H_{13}O_4N$	Calc.	C 62,65	H 6,02	N 5,362
		Tr.	63,06	6,21	5,87

*L'azodérivé de l'isomère photochimique. (IX)  $C_{19}H_{20}O_3N_2$ .*

0,2 g. d'isomère photochimique (VIII), 1 g. d'aniline et 15 cm<sup>3</sup> d'acide acétique glacial sont chauffés, avec réfrigérant, 1 heure. On verse ensuite dans l'eau et ajoute une solution de HONa jusqu'à réaction alcaline. On filtre la substance précipitée, et on la dissout ensuite dans l'alcool éthylique 96 0/0 qui par évaporation laisse une huile rouge qui se durcit à la longue. (A cause de la petite quantité de substance la purification n'a pas été parfaite, Cependant, les analyses sont assez concordantes.)

Analyse	$C_{19}H_{20}O_3N_2$	Calc.	N 8,95	Tr. 8,79
---------	----------------------	-------	--------	----------

*o-Nitrosobenzoyl-1-benzoyl-2-cyclohexandiol-1,2. (X)  $C_{20}H_{19}O_5N$ .*

0,2 g. d'isomère photochimique (VIII), 4 cm<sup>3</sup> de pyridine et 1 g. de chlorure de benzoyle sont agités 1/2 heure et laissés ensuite en repos 5-6 heures, à la température ambiante. La solution se colore en violet. On verse dans 100 cm<sup>3</sup> SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> 10 0/0, on décante la solution acide, lave par décantation avec de l'eau et laisse ensuite sous l'eau 14 heures. La substance brute est sous la forme d'une huile rougeâtre qu'on extrait à l'aide du benzène. On sépare la couche benzénique et par évaporation du benzène il reste une substance que l'on dissout dans l'alcool éthylique, précipite avec de l'eau filtrée et lave avec l'ammoniaque (pour enlever l'acide benzoïque). La masse qui reste est recristallisée plusieurs fois dans l'alcool éthylique. Substance blanche, F. 138-142° (fusion verte).

*Observation.* — On n'a pas réussi à obtenir ce dérivé benzoylé par la méthode de Baumann-Schotten, à l'aide de HONa 10 0/0.

Analyse	$C_{20}H_{19}O_5N$	Calc.	C 67,96	H 5,37	N 3,96
		Tr.	68,29	5,45	4,60

(Laboratoire de chimie organique de l'Université de Cluj. Roumanie.)

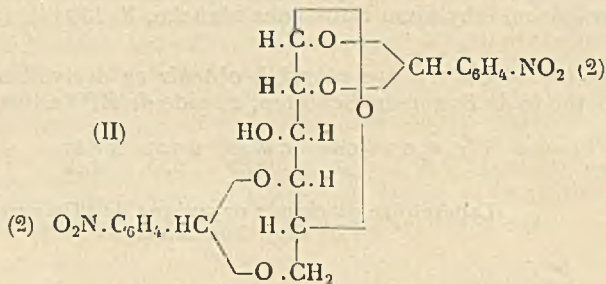
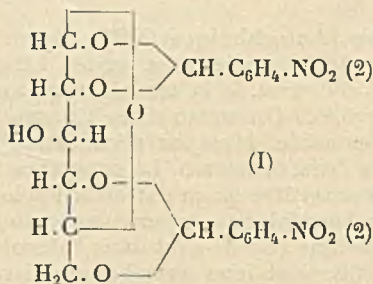
N° 3. — Réactions photochimiques dans la série des dérivés *o*-nitrobenzylidène-acétals. (XIV) (1). (Constitution des di-*o*-nitrobenzylidène-acétals du glucose, galactose et mannose et de leurs produits d'isomérisation photochimique); par I. TANASESCU et M. IONESCU.

(19.5.1939.)

Par condensation du glucose, galactose et mannose avec l'*o*-nitrobenzaldéhyde, on obtient les di-*o*-nitrobenzylidènes respectifs, qui ne sont pas identiques. On a essayé de mettre en évidence cette non identité par hydrolyse, oxydation et réduction.

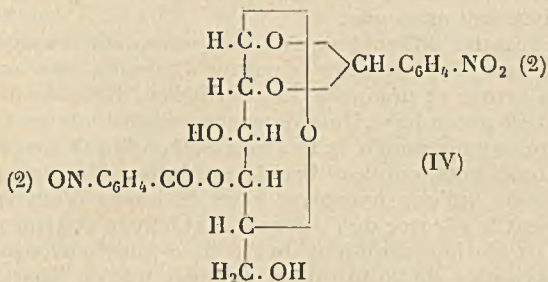
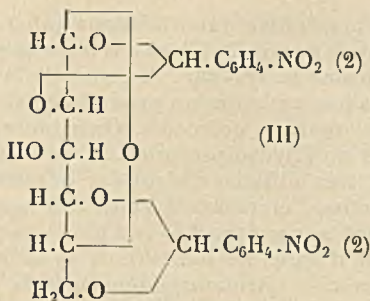
Ces trois acétals s'isomérisent sous l'action de la lumière en un produit unique. Cette identité a été vérifiée par le comportement de la substance envers l'oxydation et la réduction.

Par condensation du glucose, galactose et mannose avec l'*o*-nitrobenzaldéhyde sous l'action de  $P_2O_5$  on a préparé les di-*o*-nitrobenzylidène-acétals respectifs (I, II, III) (2). Ces acétals ne sont pas identiques car leurs points de fusion sont assez différents entre eux, c'est-à-dire respectivement 125-130°, 90-95° et 85-90°. Ils sont optiquement inactifs.



(1) Note XIII, voir le mémoire précédent.

(2) I. TANASESCU et E. CRACIUNESCU, *Bull. Soc. Chim. France* (5), 1936, 3, 581; *Idem.* (5), 1936, 3, 1517. — I. TANASESCU et IONESCU, *Idem.* (5), 1936, 3, 1511.



On a démontré aussi antérieurement (2) que tous ces acétals, en solution chloroformique s'isomérisent en une substance (IV) qui est la même quel que soit l'acétal qui a été soumis à l'insolation. Ce produit unique (IV) qui s'obtient par isomérisation photochimique a un point de fusion  $145^\circ$  et donne des dérivés dont les points de fusions ainsi que les comportements physico-chimiques sont identiques. C'est pourquoi il nous a paru intéressant de vérifier : d'abord si par acétalisation du glucose, galactose et mannose avec l'*o*-nitrobenzaldéhyde ces oses restent à la base des acétals obtenus (I, II, III), et ensuite de préciser quel est l'ose de base du produit (IV) obtenu par l'isomérisation photochimique des trois acétals. Quoique les résultats obtenus ne sont pas satisfaisants, nous croyons cependant qu'il est nécessaire d'exposer nos essais dans cette direction afin d'indiquer les difficultés qu'on y rencontre.

Dans ce but nous avons tenté de faire l'hydrolyse des acétals (I, II, III) à l'aide de l'acide chlorhydrique en solution alcoolique. Nous avons remarqué depuis longtemps que les *o*-nitrobenzylidène-acétals sont très stables envers les hydrolysants acides et basiques. C'est pourquoi il faut employer des hydrolysants énergiques, acides ou basiques mais dans ce cas l'ose qui est mis en liberté subit de profondes transformations sous l'action de l'acide ou de la base qui sert à l'hydrolyse ; c'est la grande difficulté à laquelle nous nous sommes heurtés. Nous avons tenté l'hydrolyse des trois acétals à l'aide de l'acide chlorhydrique dilué additionné d'une petite quantité d'alcool propylique (qui sert à la dissolution de l'acétal) mais dans ces conditions on n'a pu identifier, par exemple dans le cas de l'acétal du glucose, comme produit de l'hydrolyse, que l'*o*-ni-

trobenzaldéhyde et une infime quantité d'une substance à caractère d'ose qui a un point de fusion 75-77° et qui avec la phénylhydrazine engendre une hydrazone F. 120-130°. A cause de la petite quantité de substance on n'a pas pu isoler un produit parfaitement pur dont on puisse faire des analyses correctes. On a pu aussi préparer à partir des produits de l'hydrolyse une osazone F. 195-198°. Nous observons qu'il est très difficile d'identifier la nature de ces trois oses (glucose, galactose, mannose) à l'aide des osazones car leurs points de fusion sont très rapprochés ; de plus, ces points de fusion sont assez différents d'après les indications de la littérature.

Par hydrolyse des di-*o*-nitrobenzylidène-acétals du galactose et du mannose, les produits obtenus sont différents quoique l'allure de l'hydrolyse soit analogue.

Vues les grandes difficultés qu'on rencontre dans ces hydrolyses, nous avons essayé de préciser la nature différente des acétals du glucose, galactose et mannose par oxydation. Nous avons espéré que l'oxhydrile secondaire, libre dans ces acétals (voir les formules) pourrait être oxydé jusqu'à la fonction carbonyle respective. A cette fin, nous avons employé l'acide azotique concentré, mais cet acide n'a donné qu'une hydrolyse car si le temps d'oxydation est court, on peut le séparer de l'*o*-nitrobenzaldéhyde et si on prolonge le temps d'oxydation on obtient de l'acide *o*-nitrobenzoïque, résultant de l'oxydation de l'*o*-nitrobenzaldéhyde mis en liberté. Quant au squelette des oses, il est probable que l'acide azotique le détruit complètement car nous n'avons pu récupérer aucune substance à caractère d'ose.

Tenant compte d'une observation antérieure d'après laquelle les acétals basiques sont beaucoup plus facilement hydrolysables que ceux nitrés, nous avons tenté d'abord de préparer un acétal basique, par condensation du *p*-diméthylaminobenzaldéhyde avec le glucose sous l'action du P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Il nous a été impossible d'obtenir cet acétal. Ensuite, nous avons tenté de réduire la fonction nitro de ces acétals (I, II, III) en fonction aminée. La réduction a été effectuée d'abord à l'aide de l'hydrosulfite de sodium (voir la partie expérimentale) et on a obtenu dans ce cas une substance F. 138-142° qui est probablement un mélange de l'acétal initial et des substances réduites, car le pourcentage d'azote est élevé (ce qui indique un commencement de réduction) mais en même temps, la substance obtenue, en solution chloroformique s'isomérise sous l'action de la lumière (ce qui indique l'existence du groupement *o*-nitrobenzylidénique). Nous avons tenté la réduction de ces acétals à l'aide du sulfure de sodium. Dans ce cas aussi les résultats n'ont pas été tout à fait nets.

Quant à la réduction de ces substances à l'aide de la poudre de zinc en solution alcoolique, diluée nous n'avons pu faire autre chose que de vérifier l'insuccès indiqué (3) dans un mémoire précédent.

Nous avons aussi tenté de réduire la fonction nitro en fonction

(3) I. TANASESCU et E. CRACIUNESCU, *Bull. Soc. Chim. France* (5), 1936, 3, 1517.



amino à l'aide de l'hydrogène en présence de catalyseurs (noir de platine ou paladium Mohr) en solution d'alcool méthylique, éther acétique ou acide acétique, mais dans la plupart des cas on a récupéré intégralement la substance initiale.

Quoique ces résultats soient loin d'être nets, nous avons cependant pu acquérir la conviction que les *o*-nitrobenzylidène-acétals du glucose, galactose et mannose sont différents.

En ce qui concerne l'isomère photochimique F. 145° (IV) nous avons tenté de faire une hydrolyse analogue à celle qu'on a effectué sur des substances similaires (4). Dans ce cas on obtient des substances visqueuses d'une couleur rouge foncé, dont on ne peut séparer aucun produit parfaitement défini. C'est pourquoi nous avons renoncé à poursuivre cette hydrolyse.

En tenant compte de la constitution du produit photochimique (IV) nous avons espéré que par oxydation la fonction alcoolique primaire serait transformée en une fonction carboxylique. En effet, par oxydation à l'aide de l'acide azotique, à froid, pendant 3-4 jours, on obtient en très petite quantité une substance à caractère acide, jaunâtre, F. 130-135°. Si l'oxydation ne dure que quelques heures, la substance obtenue fond à 148-150° et n'a plus le caractère acide. A cause des petites quantités isolées, on n'a pas pu établir leur structure, mais elles sont les même, quel que soit l'acétal dont on a obtenu le produit (IV) par isomérisation photochimique.

Par réduction du produit photochimique (IV) à l'aide du  $\text{SNa}_2$  on obtient des substances dont on peut préparer une hydrazone F. 130-140° sans toutefois préciser la nature des oses mis en liberté.

Quoique dans le cas des produits photochimiques nous n'ayons pas pu obtenir aussi des substances bien définies, nous nous sommes cependant convaincus, à la suite de ces recherches, que les isomères (IV) obtenus par isomérisation photochimique des acétals du glucose, galactose et mannose (I, II, III) sont absolument identiques.

#### PARTIE EXPÉRIMENTALE.

##### *Hydrolyse du di-o-nitrobenzylidène-glycose (1).*

0,5 g. d'acétal (I), 30 cm<sup>3</sup> d'alcool propylique, 5 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique concentré et 15 cm<sup>3</sup> d'eau, sont portés à l'ébullition, avec réfrigérant, deux heures. La solution jaunâtre obtenue est évaporée en grande partie dans une capsule au bain-marie et ensuite sous vide, dans un dessiccateur à  $\text{SO}_4\text{H}_2$  concentré et HOK. Après l'évaporation complète de la solution on traite avec une petite quantité d'eau et filtre la substance solide aciculaire formée et qui est l'*o*-nitrobenzaldéhyde. (Réaction de l'indigo.)

La solution aqueuse est de nouveau évaporée à sec dans un dessiccateur à  $\text{SO}_4\text{H}_2$  et HOK à froid. Il reste une substance visqueuse qu'on lave par décantation 2-3 fois, avec une petite quantité d'éther éthylique et ensuite par addition d'alcool éthylique absolu, la subs-

(4) I. TANASESCU et I. IONESCU, *Bull. Soc. Chim. France* (5), 1938, 5, 1446.

tance devient solide et on peut la filtrer. La substance étant très hygroscopique doit être mise rapidement à l'abri de l'humidité dans un dessiccateur à vide. Substance blanche, F. 75-77° sans azote dans la molécule. Le rendement est très faible. En effet, à partir d'un gramme d'acétal on n'obtient que quelques milligrammes de produit d'hydrolyse F. 75-77° et la substance n'est pas parfaitement pure, car par combustion elle laisse un résidu minéral. C'est pourquoi on ne peut pas attribuer toute leur importance aux données analytiques. En voilà un exemple :

Calc. pour $C_6H_{12}O_6$	C 40,00	H 6,66
Tr.	31,61	6,69

A partir de cette substance (F. 75-77°) on a obtenu par condensation avec la phénylhydrazine, en solution d'acide acétique glacial, à froid, probablement une hydrazone, F. 120-130°, qui ne correspond à aucune des hydrazones connues des hexoses.

On a fait aussi de petites variantes dans cette opération : pour éviter la concentration de l'acide chlorhydrique, par évaporation, on a neutralisé avec  $CO_3Na_2$ , la solution après hydrolyse et ensuite on a évaporé jusqu'à un petit volume. On filtre et on sépare de la sorte l'*o*-nitrobenzaldéhyde formé et la majeure partie du chlorure de sodium. La solution aqueuse est ensuite traitée avec quelques  $cm^3$  d'acide acétique glacial et quelques gouttes de phénylhydrazine. On chauffe au bain-marie 1 heure en ayant soin de compléter l'eau qui s'évapore. On obtient une osazone qui par recristallisation dans l'alcool éthylique dilué a un point de fusion 195-198°.

Analyse	$C_{16}H_{12}O_4N_2$	Calc. N 15,64	Tr. N 14,94
---------	----------------------	---------------	-------------

Il s'agit donc d'une osazone d'un hexose sans qu'il nous soit possible de préciser la nature de cet hexose.

En hydrolysant de la même manière les di-*o*-nitrobenzylidène-acétals du galactose et du mannose on obtient des produits analogues mais qui ne sont pas identiques avec ceux obtenus dans l'hydrolyse précédente.

#### *Oxydation du di-*o*-nitrobenzylidène-glucose (I).*

1° 1 g. d'acétal (I), 10  $cm^3$   $NO_3H$  concentré sont laissés à la température ambiante 8 heures. On introduit cette solution azotique dans un entonnoir à séparation et on extrait avec de l'éther éthylique. On sépare la couche étherée dont par évaporation il reste une substance qui par recristallisation dans l'alcool éthylique dilué fond à 147°. L'analyse élémentaire démontre qu'il s'agit de l'acide *o*-nitrobenzoïque.

Analyse	$C_7H_5O_4N$	Calc. N 8,38	Tr. N 8,18
---------	--------------	--------------	------------

2° 0,5 g. d'acétal et 5  $cm^3$   $NO_3H$  concentré, sont laissés à la température ambiante 1 heure. L'acétal entre en solution. On verse cette solution acide dans 50  $cm^3$  d'eau et on extrait la solution

aqueuse avec de l'éther éthylique qui par évaporation laisse l'*o*-nitrobenzaldéhyde. (Réaction de l'indigo.)

*Réduction du di-o-nitrobenzylidène-glucose (I) avec  $S_2O_4Na_2$ .*

0,5 g. d'acétal, 25 cm<sup>3</sup> d'acétone, 25 cm<sup>3</sup> d'alcool éthylique et hydrosulfite de sodium en excès (ca. 2 g.) sont portés à l'ébullition pendant 2 heures. On filtre ensuite à chaud et par refroidissement et évaporation de l'acétone il dépose une substance F. 138-142°. Les données analytiques de cette substance indiquent qu'il a, au moins partiellement, une réduction du groupement nitro, car la quantité d'azote est augmentée (approximativement d'un pour cent) mais il reste aussi une grande quantité de l'acétal initial car la masse brute obtenue dans cette réduction, par dissolution dans le chloroforme et exposition à la lumière solaire engendre l'isomère photochimique (IV) ce qui démontre l'existence d'un groupement *o*-nitrobenzylidénique, non réduit.

*Réduction du di-o-nitrobenzylidène-glucose (I) avec  $SNa_2$ .*

0,1 g. d'acétal du glucose (I), 20 cm<sup>3</sup> d'alcool éthylique 96 0/0 et 0,2 g.  $SNa_2$  sont portés à l'ébullition pendant 4 h. 1/2. La solution alcoolique bouillante est décantée; dans le flacon il reste une substance huileuse. La solution alcoolique précipite par refroidissement. On filtre. La substance filtrée est blanche, n'a pas d'azote dans la molécule et par addition d'acide azotique se dissout avec effervescence. La solution acétique de cette substance diluée avec de l'eau et additionnée de quelques gouttes de phénylhydrazine engendre après quelques heures une substance qui par recristallisation dans l'alcool éthylique dilué fond à 155-165° ( $\alpha$ -phénylhydrazone du glucose?).

La substance huileuse qui est restée dans le flacon, après décantation de l'alcool éthylique, est formée par l'acétal initial. On peut l'extraire avec du benzène, évaporer le benzène et recristalliser dans l'alcool isoamylique.

Les acétals du galactose et du mannose (II, III) se comportent d'une manière analogue. Nous ne sommes pas en situation de pouvoir affirmer quels hexoses sont mis en liberté de ces trois acétals.

Pour la réduction à l'aide de la poudre de zinc et la réduction catalytique, voir la partie théorique.

*Hydrolyse du produit photochimique (IV), voir la partie théorique.*

*Oxydation du produit photochimique (IV) obtenu à partir des acétals du glucose, galactose et mannose (I, II, III).*

1 g. de produit photochimique (IV) et 10 cm<sup>3</sup>  $NO_3H$  concentré, sont agités dans un flacon d'Erlenmayer, bouché, et ensuite laissés en repos 3-4 jours. La solution se colore intensément en rouge

foncé. Par addition d'eau, la solution acide laisse précipiter une petite quantité de substance à caractère acide (soluble dans l'ammoniaque). La substance a une faible teinte jaune et on peut l'obtenir en quantité plus appréciable par extraction de la solution acide avec de l'éther éthylique et ensuite avec de l'alcool benzylique chauffé, dont elle dépose par évaporation à sec, sous vide, F. 130-135°.

Si au lieu de quelques jours l'oxydation n'est effectuée que pendant quelques heures, on obtient une autre substance, F. 148-150°, qui n'a plus le caractère acide.

Les produits photochimiques (IV) obtenus à partir des trois acétals (I, II, III) se comportent d'une manière absolument identique.

A cause de la petite quantité de substance qu'on a pu préparer, nous n'avons pas pu effectuer les purifications qui permettent des analyses élémentaires.

#### *Réduction des produits photochimiques (IV) avec $\text{SNa}_2$ .*

0,5 g. de produit photochimique (IV), 50 cm<sup>3</sup> d'alcool éthylique et 1 g. de  $\text{SNa}_2$  sont mis à bouillir au réfrigérant pendant 4 heures. On filtre ensuite et à la solution alcoolique on ajoute 1 g. de chlorhydrate de  $\beta$ -naphtylhydrazine, on filtre et laisse en repos 12 heures. Il dépose une substance cristalline qui par recristallisation dans l'alcool éthylique 96 0/0 fond à 248-250°.

La substance visqueuse qui reste dans le ballon est dissoute dans l'eau, neutralisée avec l'acide acétique et par addition de quelques gouttes de phénylhydrazine, il dépose une substance brune avec un point de fusion très élevé.

Si au lieu de  $\beta$ -naphtylhydrazine, on emploie quelques gouttes de phénylhydrazine, on obtient une hydrazone F. 130-140°.

(Laboratoire de Chimie organique de  
l'Université de Cluj, Roumanie.)

#### **N° 4. — Réactions photochimiques dans la série des dérivés *o*-nitrobenzylidène-acétals (XV) (1). (Essais de synthèses de disaccharides); par I. TANASESCU et M. IONESCU.**

(19.5.1939.)

Les isomères obtenus par insulations des *o*-nitrobenzylidène-acétals des polyols, en général et des oses et des osides en particulier, subissent par échauffement en solution chloroformique ou de dioxan, en présence de  $\text{OAg}_2$  ou d'acétate de mercure, des transformations profondes.

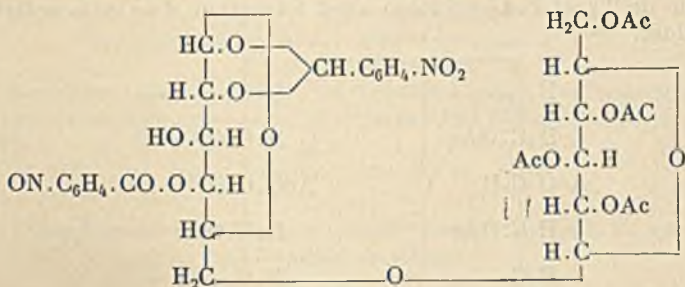
L'acétobromoglucose, chauffé en solution benzénique, en présence d'acétate de mercure, fournit un octa-acétyl-disaccharide, F. 130°, optiquement inactif, de type tréhalosique. Par désacétylation on a obtenu un disaccharide F. 90°, (décomposition à 110°), optiquement inactif, de type tréhalosique.

(1) Note XIV, voir le mémoire précédent.

Dans plusieurs mémoires antérieurs on a démontré que les *o*-nitrobenzylidène-acétals des polyols subissent sous l'action de la lumière solaire une isomérisation qui est accompagnée de la mise en liberté d'un oxhydrile acylable. Ce comportement nous a permis de supposer que les *o*-nitrobenzylidène-dérivés des oses et des osides et surtout leurs isomères photochimiques pourraient être le point de départ pour une série de synthèses des disaccharides par leur condensation avec l'acétobromoglucose.

A cet effet, nous avons tenté la condensation des di-*o*-nitrobenzylidène-glucose, galactose et mannose (voir les formules dans le mémoire précédent, I, II, III) et qui ont un oxhydrile libre, avec l'acétobromoglucose. Nos essais, dans ce cas n'ont pas réussi. Le fait n'est pas surprenant si l'on tient compte d'une observation faite antérieurement (2) d'après laquelle les oxydriles secondaires ne sont pas acylables. On a employé comme agent condensant l'oxyde d'argent (3) ou l'acétate de mercure (4).

Nous avons constaté que dans le cas où la condensation a été effectuée sous l'action du  $\text{Ag}_2\text{O}$  on récupère les substances initiales tandis que dans le cas où cette condensation s'effectue sous l'action de l'acétate de mercure, à côté des substances initiales on obtient aussi en petite quantité une substance blanche, cristalline, F.  $130^\circ$  qui n'a pas d'azote dans la molécule. Si au lieu des acétals I, II, III, on a employé le produit photochimique (IV), (voir la formule dans le mémoire précédent) résultant de l'isomérisation de ces trois acétals, par condensation avec l'acétobromoglucose, dans les mêmes conditions, on obtient une substance F.  $175^\circ$  et que nous avons d'abord, supposé être le disaccharide attendu, c'est-à-dire un 6-( $\beta$ -*d*-glucosido-)-*d*-glycose, (respectivement galactose, mannose) et qu'on pourrait représenter par la formule suivante (5).



Nous observons que dans le cas où la condensation du produit photochimique avec l'acétobromoglucose a été faite sous l'action de l'acétate de mercure on obtient de nouveau la substance blanche, F.  $130^\circ$ . Une étude plus approfondie de ces comportements nous a

(2) I. TANASESCU et I. ILIESCU, *Bull. Soc. Chim. France* (5), 1938, 5, 1446.

(3) P. BIEGEL et O. WIDMAYER, *Ber. deutsch. Chem. Ges.*, 1930, 69, 1219.

(4) GEZA ZEMPLEN, *Ber. deutsch. Chem. Ges.*, 1930, 63, 1820.

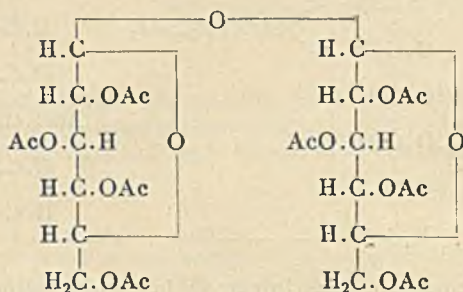
(5) Voir la Dissertation Nr, 78, Faculté ès Sciences de l'Université de Cluj (I. ILIESCU).

permis d'élucider en grande partie le mécanisme de ces réactions. En effet nous avons pu constater que sous l'action, soit de  $\text{Ag}_2\text{O}$ , soit de l'acétate de mercure, le produit photochimique (IV) subit une transformation car on obtient toujours le produit F. 175° même si on effectue la réaction en absence totale d'acétobromoglucose. Quelle que soit l'origine du produit photochimique (IV), c'est-à-dire indifféremment s'il provient de l'isomérisation du di-*o*-nitrobenzylidène-acétal du glucose, galactose ou mannose on obtient le même produit F. 175°, ce qui confirme une fois de plus l'identité de cette substance (IV) (voir le mémoire précédent).

La transformation sous l'action de l'oxyde d'argent et de l'acétate de mercure des isomères photochimiques des *o*-nitro-benzylidène-acétals des polyols, paraît être un phénomène très général car, dans les mêmes conditions l'*o*-nitrobenzoyl-*o*-nitrobenzylidène-pentaérytrol (6) et l'*o*-nitrobenzoyl-cyclohexanediol-1.2 (7), se transforment aussi dans des substances dont les constitutions n'ont pas été étudiées encore.

Le produit obtenu par transformation du produit photochimique (IV) et qui fond à 175° contient dans sa molécule, encore au moins, un groupement *o*-nitrobenzylidénique car, par insolation de sa solution chloroformique on obtient un isomère photochimique F. 180-182° qui précipite et on peut le séparer par filtration. Les données analytiques indiquent qu'il s'agit en effet d'un isomère du produit F. 175°. Nous n'avons pas étudié non plus la constitution de cette substance F. 180-182°.

En échange nous avons réussi d'élucider la constitution du produit F. 130° dont la formation a été mentionnée comme produit secondaire dans les synthèses précédentes sous l'action de l'acétate de mercure. Nous avons pu constater qu'il s'agit d'une autocondensation de l'acétobromoglucose avec formation d'un octa-acétyl-tréhalose.



En comparant les constantes de ce nouveau octa-acétyl-tréhalose nous avons constaté qu'elles sont différentes de toutes celles indiquées dans la littérature. Il s'agit probablement d'un tréhalose racémique car il est optiquement inactif.

Par desacétylation à l'aide de méthylate de sodium (8) on obtient

(6) I. TANASESCU, *Bull. Soc. Sci. Cluj*, 1924, 41, 111.

(7) I. TANASESCU et M. IONESCU, voir le Mémoire XIII, précédent.

(8) GEZA ZEMPLEN, *Ber.*, 1936, 69, 1829.

le disaccharide F. 90° (avec décomposition à 110°) qui n'est pas réducteur (type tréhalosique) et qui est aussi optiquement inactif.

#### PARTIE EXPÉRIMENTALE.

##### *Transformation de l'isomère photochimique (IV) sous l'action de l'oxyde d'argent.*

3 g. de produit photochimique (IV) et 3 g. de  $\text{Ag}_2\text{O}$  dans 100  $\text{cm}^3$  de dioxane ou de chloroforme anhydre sont chauffés (avec réfrigérant) au bain-marie, pendant 3 heures. On filtre. Si la solution est colorée intensément, on la décolore par ébullition avec du charbon animal. Par addition de benzine, à cette solution, il précipite le produit de condensation qu'on filtre et purifie par dissolution dans le chloroforme et précipitation avec de l'éther anhydre. Dans la masse d'oxyde d'argent et de charbon animal reste une quantité appréciable de produit photochimique (IV) qui n'a pas été transformée et qu'on peut extraire par ébullition avec du dioxan, précipitation avec de la benzine et recristallisation dans l'alcool isoamylique, F. 145°.

Analyse élémentaire du produit F. 175°.

Tr.	C 51,92	H 4,82	N 5,29
	52,96	5,32	5,71
	52,43	4,75	5,26

*Observation.* — Si dans la synthèse précédente, on ajoute aussi 3 g. d'acétobromoglucose on obtient le même produit F. 175° et récupère une grande quantité de l'acétobromoglucose.

##### *Insolation du produit de transformation F. 175°.*

La solution chloroformique du produit F. 175°, par exposition à la lumière solaire laisse précipiter un produit photochimique F. 180-182°.

Analyse élémentaire	Tr.	N 5,44	5,48
---------------------	-----	--------	------

##### *Transformation de l'isomère photochimique (IV) sous l'action de l'acétate de mercure.*

1 g. de produit photochimique et 0,5 g. d'acétate de mercure sont chauffés avec 20  $\text{cm}^3$  de dioxan anhydre, au bain-marie pendant 2 heures. On ajoute ensuite une solution de 2 g. d'acétate de sodium cristallisé dans 60  $\text{cm}^3$  d'alcool éthylique 96 0/0. En continuant de chauffer avec réfrigérant, au bain-marie on introduit un courant de  $\text{H}_2\text{S}$  jusqu'à ce que tout le mercure soit précipité. On laisse refroidir et filtre sur un filtre anorganique. (Au cas où la solution est colorée en brun, on peut la décolorer à l'aide de charbon animal). A la solution filtrée on ajoute de l'eau et le précipité formé est filtré et purifié par dissolution dans le chloroforme et précipitation avec de la benzine (portion distillée entre 100-120°).

La substance pure fond à 175° et est en tous points identique avec celle obtenue auparavant.

Analyse élémentaire Tr. C 51,34 H 4,66 N 5,12

Une solution chloroformique de cette substance (F. 175°) laisse déposer par insolation un isomère qui est en tous points identique avec celui obtenu dans les cas précédent, F. 180-182°.

Analyse élémentaire Tr. C 50,76 H 4,51 N 5,44

*Observation.* — Si dans cette synthèse on ajoute encore 1,5 g. d'acétobromoglucose on obtient comme produit principal toujours la substance F. 175° et à côté d'elle, par évaporation de la solution une petite quantité de substance blanche, cristalline, qu'on peut recristalliser dans l'eau, F. 130°.

### *Synthèse de l'octa-acétyl-tréhalose, racémique.*

2,5 g. d'acétobromoglucose, 0,5 g. d'acétate de mercure desséché et 50 cm<sup>3</sup> de benzène anhydre sont chauffés (avec réfrigérant) pendant 2 heures. On ajoute ensuite une solution de 2 g. d'acétate de sodium cristallisé en 60 cm<sup>3</sup> d'alcool éthylique 96 0/0 et on introduit un courant de SH<sub>2</sub> en continuant de chauffer au bain-marie. On filtre le SHg formé et la solution est évaporée sous pression réduite, au bain-marie. Il dépose une substance qu'on recristallise d'abord dans l'alcool éthylique 96 0/0 et ensuite dans l'eau. La substance fond à 130°. Elle est formée de cristaux aciculaires, très fins et elle est optiquement inactive.

Analyse élémentaire C<sub>28</sub>H<sub>38</sub>O<sub>10</sub> Calc. C 49,55 H 5,60  
Tr. 48,97 5,30

### *Désacétylation de l'octa-acétyl-tréhalose*

0,5 g. d'octo-acétyl-tréhalose sont dissous dans 15 cm<sup>3</sup> d'alcool méthylique absolu et on ajoute 1 cm<sup>3</sup> de méthylate de sodium N/10.

On chauffe au bain-marie (avec réfrigérant) 10 minutes. On précipite ensuite avec de l'éther éthylique. Substance blanche, très hygroscopique. F. 90°, avec décomposition à 110°. La substance est optiquement inactive et ne réduit pas la solution de Fehling. A cause de la grande hygroscopicité d'une part, et comme d'autre part la substance brûle très difficilement, les données analytiques sont en général faibles. Une étude approfondie de ce nouveau tréhalose est en cours.

Laboratoire de Chimie Organique de  
l'Université de Cluj, Roumanie.



N° 5. — Sur les alcaloïdes de *Aconitum talassicum*.1<sup>er</sup> mémoire sur les alcaloïdes des aconits ;

par R. KONOWALOWA et A. ORÉKHOFF.

(31.5.1939.)

On a isolé de *Aconitum talassicum* quatre alcaloïdes nouveaux : la talatisine  $C_{30}H_{27}NO_5$ , la talatisamine  $C_{33}H_{35}NO_4$ , la talatisidine et l'isotalatisidine isomères  $C_{32}H_{37}NO_5$ . Les formules de ces bases peuvent être développées de la manière suivante : talatisine  $C_{19}H_{33}(N.CH_3)(OH)_3$ , talatisamine  $C_{19}H_{34}(NH)(OH)(OCH_3)_3$ , talasidine et isotalatisidine  $C_{19}H_{33}(N.C_2H_5)(OH)_3(OCH_3)_2$ . Ces schémas peuvent être ramenés à un noyau fondamental unique  $C_{19}H_{29}N$ .

Malgré le nombre considérable de travaux consacrés à l'étude des alcaloïdes extraits de diverses espèces d'aconites, nos connaissances sur la nature chimique de ces corps sont encore assez limitées. Nous sommes assez bien renseignés sur la partie, pour ainsi dire périphérique de leurs molécules, mais la structure du système cyclique dont ils dérivent, nous échappe entièrement. La lenteur du progrès dans ce domaine s'explique en partie par la complexité des molécules en question, en partie par les nombreuses difficultés expérimentales, qui surgissent à chaque pas au cours de leur étude.

Suivant une proposition de Dunstan et Henry (1) les alcaloïdes des aconits peuvent être subdivisés en deux grands groupes.

1. Groupe des « aconitines » qui sont des corps de composition compliquée et ayant le caractère d'éthers-sels d'amino-alcools polyatomiques, contenant trois ou quatre groupes méthoxyles (« aconines »). Ils sont dédoublés par hydrolyse en aconine et en deux acides, dont l'un est presque toujours de l'acide acétique (2), tandis que le deuxième est un acide de la série aromatique.

2. Groupe des « atisines », de composition relativement simple, n'ayant pas le caractère d'éthers-sels et indédoublables par hydrolyse.

En ce qui concerne le groupe des « aconitines », la plus grande confusion a régné pendant longtemps quant à leur composition, à leur individualité et à leurs relations réciproques.

Ce n'est que vers 1925-1929 que R. Majima et ses collaborateurs (3) ont réussi à éclaircir le sujet et à montrer que les corps, désignés sous le nom « d'aconitine » et de « japaconitine », étaient en réalité des mélanges de trois alcaloïdes : l'aconitine proprement dite  $C_{34}H_{47}NO_{11}$ , la mésaconitine  $C_{33}C_{45}NO_{11}$  et l'hypaconitine  $C_{33}H_{45}NO_{10}$ . La proportion relative de ces trois bases varie forte-

(1) DUNSTAN et HENRY, *J. Chem. Soc.*, 1905, 87, 1650.(2) La seule exception connue est celle de la lycaconitine qui donne par hydrolyse de l'acide succinique, à côté d'acide anthranilique. SCHULZE, *Arch. Pharm.*, 1913, 251, 8.(3) R. MAJIMA, *Lieb. Ann.*, 1929, 476, 203.

ment d'une espèce d'aconite à l'autre. C'est ainsi par exemple que *Aconitum mandschuricum* contient presque exclusivement de la mésaconitine, tandis que *Aconitum Zuccarini* accuse une teneur de 70 0/0 d'aconitine, et 30 0/0 de mésaconitine, à côté de traces de hypaconitine; enfin *Aconitum senanense*, *Ac. kamtschaticum* et *Ac. tortuosum* ne contiennent, presque exclusivement, que de l'hypaconitine.

Un fait extrêmement intéressant, concernant la constitution de ces corps a été trouvé récemment par W. Jacobs et Elderfield (4) et confirmé peu après par Freudenberg (5), ainsi que par Majima et Tamura (6). Ces auteurs ont trouvé que l'azote de l'aconitine est lié non pas à un groupe méthyle, comme cela est le cas pour tous les alcaloïdes contenant un azote alcoylé, mais à un groupe éthyle. La seule différence entre l'aconitine et la mésaconitine consiste dans le remplacement du groupe  $C_2H_5$  de la première par  $CH_3$  dans la deuxième.

La pseudoaconitine (isolée de divers aconites des Indes) contient très probablement aussi un  $C_2H_5$  fixé à l'azote, étant donné que T. Henry et Sharp (7) ont constaté la formation d'aldéhyde acétique au cours de son oxydation.

Ces constatations nous permettent de développer les formules des alcaloïdes du groupe des « aconitines » de la manière suivante :

Aconitine.....	$C_{19}H_{19}(N.C_2H_5)(OH)_2(OCH_2)_2(OCOCH_2)(OCOC_2H_5)$
Mésaconitine.....	$C_{19}H_{19}(N.CH_3)(OH)_2(OCH_2)_2(OCOCH_2)(OCOC_2H_5)$
Hypaconitine.....	$C_{19}H_{19}(N.CH_3)(OH)_2(OCH_2)_2(OCOCH_2)(OCOC_2H_5)$
Pseudoaconitine....	$C_{19}H_{19}(N.C_2H_5)(OH)_2(OCH_2)_2(OCOCH_2)(OCOC_2H_5)(OCH_3)_2$
Indaconitine.....	$C_{19}H_{19}(N.C_2H_5)(OH)_2(OCH_2)_2(OCOCH_2)(OCOC_2H_5)$
Bihyaconitine.....	$C_{19}H_{19}(N.C_2H_5)(OH)_2(OCH_2)_2(OCOCH_2)(OCOC_2H_5)$
Lappaconitine.....	$C_{19}H_{21}(N.CH_3)(OCH_2)_2(OH)_2(OCOC_2H_5.NR.COCH_3)$ (8)

En remplaçant dans ces formules tous les groupes substituants par l'hydrogène, nous voyons, qu'elles se réduisent toutes à une expression unique, à savoir à la formule  $C_{19}H_{22}(NH)$  ou  $C_{19}H_{23}N$ . Ce fait fait surgir l'idée que toutes ces bases pourraient peut-être provenir d'un noyau central unique et ne se différencier que par le nombre et la disposition des groupes OH et  $CH_3O$ .

Cette idée ne peut, à l'heure actuelle, être envisagée que comme une hypothèse tout à fait provisoire, émise sous toute réserve. En effet, il serait prématuré de parler de l'existence réelle (et non pas seulement schématique) d'un noyau unique, vu que ce noyau n'a pas encore été obtenu expérimentalement et qu'il demeure pour le moment à l'état de composé purement hypothétique. Toutefois, la possibilité de ramener, ne serait-ce que d'une manière schématique, tout cet ensemble de bases compliquées, à une formule unique, nous semble être assez remarquable et méritant d'être signalée.

(4) W. JACOBS et ELDERFIELD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, 58, 1659.

(5) FREUDENBERG, *Ber.*, 1936, 69, 1962.

(6) MAJIMA et TAMURA, *Lieb. Ann.*, 1936, 538, 116.

(7) HENRY et SHARP, *J. Chem. Soc.*, 1928, p. 1166.

(8) Cette formule de la lappaconitine est basée sur les résultats acquis dernièrement dans notre laboratoire.

Quant au groupe des « atisines », il n'est que très peu étudié et ne compte qu'un petit nombre de représentants.

Le représentant-type de ce groupe est l'atisine (extraite de *Aconitum heterophyllum*) étudiée par Jowett (9), Lawson (10) et par A. Goris (11). Ce dernier auteur ayant montré que le corps décrit jusqu'à présent sous le nom d'atisine, représente en réalité un mélange de deux bases, toute la chimie de cet alcaloïde devient sujette à révision.

Quant aux autres termes de ce groupe, la palmatisine (isolée de *Ac. palmatum*) et les deux bases néoline et néopelline (12) extraites des résidus de fabrication de l'aconitine, nous ne savons presque rien à leur sujet.

L'étude des bases de ce groupe présente le plus grand intérêt, car leur composition relativement simple permet d'espérer arriver plus rapidement à la solution du problème de leur constitution. C'est probablement la rareté de la matière première, ainsi que sa faible teneur en alcaloïdes, qui s'opposent à un progrès plus rapide de ce domaine.

On rencontre en U. R. S. S. environ 50 espèces d'aconits, qui n'ont presque pas été étudiées au point de vue chimique.

Nous avons commencé une série de recherches dans cette direction et nous publions dans la présente note nos résultats obtenus au cours de l'étude *Aconitum talassicum*.

*Aconitum talassicum* M. Pop. est une espèce d'aconite assez rare, qui se rencontre dans la chaîne de montagnes du Talass-Alataou (Asie Centrale) où elle croît à une altitude de 2500-3000 mètres au-dessus du niveau de la mer. Elle présente, au point de vue morphologique, la plus grande ressemblance avec *Aconitum tianschanicum* Fedsch, mais elle s'en différencie totalement au point de vue chimique.

Tandis que *Aconitum tianschanicum* contient, d'après nos essais, principalement de l'aconitine, l'*Aconitum talassicum* contient, comme nous le verrons plus loin, une série de bases d'un caractère tout différent.

Le matériel avec lequel nous avons travaillé (racines et tubercules) a été recueilli par notre collaborateur S. Yunousoff en été 1937 dans la vallée de Tchatkal (Talass-Alataou).

L'extraction, faite dans les conditions usuelles, a révélé une teneur élevée en alcaloïdes totaux (soit 1,5 0/0), mais l'isolement de bases pures et cristallisées a rencontré tout d'abord des difficultés considérables.

Ce n'est qu'après une longue série d'essais variés, que nous avons trouvé un procédé (basé sur une précipitation fractionnée des perchlorates, ainsi que sur l'emploi de dissolvants divers), permettant d'isoler une partie des bases à l'état pur et cristallisé. Nous avons pu obtenir ainsi à l'état cristallisé quatre alcaloïdes

[9] JOWETT, *J. Chem. Soc.*, 1896, 69, 1518.

[10] LAWSON et TOPPS, *J. Chem. Soc.*, 1937, p. 1640.

[11] A. GORIS, *C. R.*, 1937, 205, 1007.

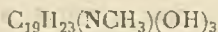
[12] FREUDENBERG et ROGERS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, 59, 2572.

nouveaux, se caractérisant par une composition relativement simple ; aucun d'eux n'accuse le caractère d'éther-sel. Ces bases peuvent par conséquent être rangées dans le groupe des « atisines ». C'est pourquoi nous faisons dériver leurs noms du nom d'« atisine ».

La première base, nommée *talatisine* possède la composition  $C_{20}H_{29}O_3N$  ; c'est un corps bien cristallisé ayant F. 246-246°,5,  $[\alpha]_D = +37^{\circ},7$ . Le dosage des groupements fonctionnels montre la présence de trois groupes oxhydryles. Cette conclusion est confirmée par la formation d'un dérivé triacétylé  $C_{20}H_{26}N(O.COCH_3)_3$  cristallisé, régénérant par hydrolyse l'alcaloïde primitif.

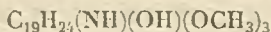
Traitée par le chlorure de thionyle, la talatisine échange ses trois oxhydryles contre le chlore, en donnant un trichlorure  $C_{20}H_{26}NCl_3$  cristallisé. La talatisine est une base de caractère nettement non saturé : elle fixe par hydrogénation catalytique (de même que son dérivé triacétylé) assez facilement deux atomes d'hydrogène.

En admettant qu'elle contient un groupe méthyle, fixé à l'azote, nous pouvons développer sa formule de la manière suivante :

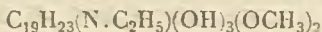


La deuxième base, à laquelle nous avons donné le nom de *talatisamine*, possède une composition plus compliquée, correspondant à la formule  $C_{22}H_{35}NO_4$ . Cette base, dont la quantité dans le mélange est dominante, est un corps bien cristallisé F. 144-146°, optiquement inactif. L'analyse démontre la présence de trois méthoxyles, ainsi que de deux hydrogènes actifs. Comme elle ne contient que quatre atomes d'oxygène, il est probable que c'est une base secondaire, contenant un groupe NH. Cette conclusion, basée sur les résultats de l'analyse, demande évidemment à être confirmée par d'autres voies.

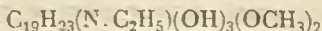
En admettant provisoirement la présence d'un groupe NH, nous pouvons développer la formule de la talatisamine de la manière suivante :



Le troisième alcaloïde, la *talatisidine*, possède la composition  $C_{23}H_{37}NO_5$ . C'est un corps cristallisé lévogyre ( $[\alpha]_D = -20^{\circ}$ ), ayant un P. F. assez élevé (220-221°). L'analyse démontre la présence de deux groupes méthoxyles et de trois oxhydryles. En admettant que l'azote est lié à un groupe éthylé (comme dans l'aconitine), sa formule développée devient :



Enfin, la quatrième base que nous avons isolée, est un isomère de la talatisidine ; c'est pourquoi nous lui assignons le nom de *isotalatisidine*. Cette base cristallisée est optiquement inactive. L'analyse démontre qu'elle possède les mêmes groupements fonctionnels que la talatisidine. La formule développée serait par conséquent :



Elle se différencie des autres alcaloïdes de ce groupe par sa solubilité relativement grande dans l'eau chaude, au sein de laquelle elle cristallise en gros prismes, F. 115-117° contenant de l'eau de cristallisation. Par dessiccation dans le vide on obtient la forme anhydre, F. 139-140°, cristallisant en petites aiguilles.

En comparant les formules développées des quatre alcaloïdes :

Talatisine .....	$C_{19}H_{23}(N.C_2H_5)(OH)_3$
Talatisamine .....	$C_{19}H_{23}(NH)(OH)(OCH_3)_3$
Talatisidine et iso-talatisidine.....	$C_{19}H_{23}(NC_2H_5)(OH)_3(OCH_3)_2$

il est aisé de voir qu'on peut les envisager comme dérivant tous d'un noyau fondamental unique  $C_{19}H_{28}(NH)$  ou  $C_{19}H_{29}N$ . Nous voyons par conséquent que ce noyau hypothétique possède, dans le cas de nos alcaloïdes, exactement la même composition, que dans le cas des aconitines complexes.

Toutefois, les formules développées ci-dessus ne sont pas dépourvues d'éléments hypothétiques. Notamment, c'est la présence d'un groupe  $N.C_2H_5$  dans la talatisidine et l'isotalatisidine, ainsi que la nature secondaire de la talatisamine, qui demandent à être démontrées expérimentalement. Parmi ces bases nouvelles, c'est la talatisine qui présente le plus grand intérêt. La composition relativement simple de ce corps permettra sans doute d'acquérir des données sur la nature de son système carboné. On peut espérer que l'hydrogénation de son dérivé trichloré permettra d'obtenir la base fondamentale  $C_{19}H_{29}N$ . Les essais préliminaires, faits dans cette direction, ont donné des résultats encourageants.

L'étude des nouveaux alcaloïdes est poursuivie dans diverses directions.

#### PARTIE EXPÉRIMENTALE.

(En collaboration avec A. Filina).

##### *Extraction et séparation des alcaloïdes.*

30 kg. de racines pulvérisées de *Aconitum talassicum* sont humectés par l'ammoniaque à 10 0/0 et épuisés à fond par le chlorure d'éthylène. L'extrait est agité avec de l'acide sulfurique à 100/0; la solution acide est alcalinisée par l'ammoniaque et épuisée d'abord à l'éther, puis au chloroforme.

##### *Traitement de l'extrait chloroformique.*

L'extrait chloroformique est concentré à un volume de 2 litres environ, puis agité avec de l'acide sulfurique à 10 0/0. La solution acide est filtrée et alcalinisée par l'ammoniaque à 25 0/0. Il se forme un précipité cristallin, grisâtre de talatisine brute (F. 234-237°). Rendement: 16,2 g.

##### *Traitement de l'extrait étheré.*

La solution étherée est réduite par distillation à un volume de 2 l. environ. Il se dépose par refroidissement une poudre cristalline

légèrement jaunâtre, formée de talatisine brute. Rendement : 16,4 g. L'eau-mère étherée est distillée au bain-marie à sec ; elle laisse 460 g. d'un mélange de bases, se présentant sous forme d'une masse brune et résineuse. Rendement total : 492,6 g. soit 1,64 0/0 du poids de la plante.

#### *Traitement du mélange résineux.*

460 g. de résine sont dissous dans 2,5 l. d'acide sulfurique à 10 0/0 et additionnés d'une solution saturée de perchlorate de sodium, ce qui provoque la formation d'un précipité résineux. On laisse reposer une nuit et on décante la solution claire, contenant les perchlorates facilement solubles.

#### *Traitement de la solution, contenant les perchlorates solubles.*

La solution acide est alcalinisée par l'ammoniaque à 25 0/0 et épuisée d'abord à l'éther de pétrole, puis à l'éther.

##### *a) Solution dans l'éther de pétrole.*

La solution dépose, par concentration à un volume de 500 cm<sup>3</sup>, 35 g. de gros cristaux formés de talatisamine brute (F. 138-140°). L'eau-mère pétrole-étherée est distillée à sec ; elle laisse une huile épaisse, qui cristallise partiellement par trituration avec de l'éther. On obtient ainsi encore 10 g. de talatisamine brute (F. 138-140°).

##### *b) Solution étherée.*

La solution étherée est réduite par distillation à un volume de 300 cm<sup>3</sup> ; il se forme un précipité cristallin (3,6 g.) de talatisidine brute (F. 210-211°).

L'évaporation complète de l'eau-mère étherée donne 111 g. d'une résine épaisse, qui se transforme par trituration prolongée avec de l'éther, partiellement en une poudre jaune (40 g.). Cette dernière est traitée par un mélange de 30 cm<sup>3</sup> d'alcool et 20 cm<sup>3</sup> d'éther ; il reste 3,5 g. d'une poudre cristalline, presque incolore, formée de talatisidine brute (F. 210-212°). La solution éthéro-alcoolique est évaporée et le résidu repris par l'éther de pétrole chaud. Il reste 5 g. de talatisidine brute (F. 205-210°) non dissoute. L'eau-mère dépose par refroidissement 10,2 g. de isotalatisidine brute (F. 138-140°) sous forme de cristaux aiguillés.

#### *Traitement des perchlorates peu solubles.*

Le mélange de perchlorates résineux est traité à deux reprises par 1 l. d'eau chaude (70-80°). On filtre la solution chaude et on la laisse couler goutte à goutte dans un excès d'ammoniaque à 120/0, en agitant mécaniquement. Le précipité formé est essoré et traité

par un mélange d'éther et d'éther de pétrole. On obtient ainsi 6,7 g. de talatisamine brute (F. 134-140°).

L'eau-mère ammoniacale dépose par repos, encore 10,7 g. de talatisamine brute (F. 140-144°). Par épuisement de cette eau-mère à l'éther on isole encore 18 g. de talatisamine brute (F. 137-141°).

Au total on a isolé, à partir de 492,6 g. de bases brutes, les quantités suivantes d'alcaloïdes cristallisés :

Talatisine.....	32,6 g. soit	0,107 0/0	du poids de la plante		
Talatisamine ....	86,4 g. —	0,298 0/0	—	—	
Talatisidine.....	12,1 g. —	0,04 0/0	—	—	
Iso-talatisidine...	10,2 g. —	0,034 0/0	—	—	
Total.....	141,3 g. —	0,469 0/0	—	—	

*Talatisine. — Purification de la base brute.*

16,4 g. de base brute (F. 234-237°) sont dissous dans l'acide chlorhydrique à 10 0/0 ; la solution, colorée en brun foncé, est additionnée d'une solution saturée de perchlorate de sodium, ce qui provoque la formation d'un faible précipité brun, qu'on élimine par filtration. La solution est soigneusement neutralisée par addition d'ammoniaque ; au moment où la solution est encore légèrement acide, il se forme un précipité foncé qu'on élimine. L'eau-mère est ensuite fortement alcalinisée par l'ammoniaque ; il se dépose une poudre grisâtre, qu'on essore et qu'on lave à l'eau. La poudre obtenue est mise en solution dans 100 cm<sup>3</sup> d'alcool chaud et décolorée au noir animal. Il se forme par refroidissement un précipité cristallin F. 246° (décomp.). Rendement : 2,3 g.

L'eau-mère alcoolique, concentrée à 40 cm<sup>3</sup>, dépose encore 1,85 g. de base cristallisée (F. 246°). La talatisine ainsi obtenue, est recristallisée encore deux fois dans l'alcool chaud.

Elle forme des paillettes incolores et brillantes, F. 246-246°,5 (décomp.).

Difficilement soluble dans l'éther, le benzène et l'acétate d'éthyle, presque insoluble dans l'éther de pétrole et dans l'eau. La solubilité est plus grande dans l'alcool méthylique et éthylique, dans l'acétone et le chloroforme.

0,1678 de subst. dans 10 cm<sup>3</sup> d'alcool absolu.

	$l = 0,95 \text{ dm.}$	$\alpha_D = + 0^{\circ},6$	$[\alpha]_D = + 37^{\circ},7$	
$C_{20}H_{20}NO_2$	Calculé C 72,50	H 8,76	N 4,23	3 OH 15,39
	Trouvé 72,58 et 72,48	8,50 et 8,54	4,25 et 4,32	15,69 et 15,50

Le chlorhydrate de la talatisine s'obtient en neutralisant une solution alcoolique de la base par l'acide chlorhydrique alcoolique et en ajoutant de l'éther. Le sel se dépose sous forme d'une poudre microcristalline incolore, facilement soluble dans l'eau et l'alcool, très peu soluble dans le chloroforme. F. 256-257.

0,2272 g. de subst. dans 10 cm<sup>3</sup> d'alcool méthylique.

	$l = 0,95 \text{ dm.}$	$\alpha_D = + 0^{\circ},0$	$[\alpha]_D = + 43^{\circ},0$
$C_{20}H_{20}NO_2 \cdot HCl$	Calculé Cl 9,93		Trouvé Cl 9,91 et 9,93

Le picrate de la talatisine s'obtient en mélangeant des solutions alcooliques de la base et d'acide picrique. La solution reste tout d'abord limpide et dépose, par évaporation partielle, une poudre cristalline jaune, difficilement soluble dans l'eau, plus facilement dans l'alcool. F. 257-250° (décomposition).

*Perchlorate de la talatisine.* — En additionnant une solution chlorhydrique de la base d'une solution saturée de perchlorate de soude, la liqueur reste d'abord limpide et ne dépose qu'après un repos prolongé, un précipité cristallin incolore. F. 220° (décomp.).

*Iodhydrate de la talatisine.* — On neutralise une solution alcoolique de la base par l'acide iodhydrique concentré. Le sel se dépose lentement sous forme d'une poudre microcristalline. F. 265-266° (décomp.).

#### *Triacétyl-talatisine.*

2 g. de talatisine sont mélangés avec 2 cm<sup>3</sup> de pyridine anhydre et additionnés de 5 cm<sup>3</sup> d'anhydride acétique; la base se dissout aussitôt. Après 12 heures de repos, on distille la pyridine et l'excès d'anhydride acétique dans le vide et on reprend le résidu solide par l'acide chlorhydrique à 10 0/0. La solution acide est alcalinisée par l'ammoniaque et épuisée à l'éther. On obtient, après élimination de l'éther, 1,75 g. d'un produit solide (F. 211-212°) qu'on purifie par deux cristallisations successives dans l'acétone chaude. On obtient ainsi le dérivé triacétylé sous forme de gros cristaux tabulaires. Assez facilement soluble dans l'alcool (1 : 4), l'éther, le chloroforme, moins dans l'acétone (1 : 20), très peu soluble dans l'éther de pétrole.

$C_{26}H_{23}NO_6$	Calculé	C 68,25	H 7,65	N 3,06
	Trouvé	68,76 et 68,81	7,49 et 7,68	3,23 et 3,23

#### *Perchlorate de triacétyl-talatisine.*

En additionnant une solution chlorhydrique de la base d'une solution concentrée de perchlorate de sodium, on obtient un précipité incolore, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool. F. 165-166°.

#### *Iodométhylate de la triacétyl-talatisine.*

0,4 g. de base sont mis en solution dans 8 cm<sup>3</sup> d'acétone et additionnés de 1 cm<sup>3</sup> d'iodure de méthyle. En chauffant le mélange au bain-marie, on observe, au bout de 15-20 minutes la formation d'un précipité cristallin. Après 1 heure de chauffage on laisse refroidir et on essore les cristaux formés. Rendement 0,4 g. (F. 246-247°). Recristallisé dans l'alcool, l'iodométhylate fond à 253-254° (décomp.).

$C_{26}H_{33}NO_6 \cdot CH_3I$	Calculé	I 21,20	Trouvé	I 21,49
--------------------------------	---------	---------	--------	---------

#### *Saponification de la triacétyl-talatisine.*

0,3 g. de base sont chauffés avec une solution de 0,5 g. HOK dans 20 cm<sup>3</sup> d'alcool méthylique. Après 4 heures de chauffage, on



acidule par l'acide chlorhydrique à 10 0/0, on lave la solution acide à l'éther, on l'alcalinise de nouveau par l'ammoniaque et on épuise à l'éther. La solution étherée donne, après élimination du dissolvant, un résidu cristallin, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool chaud. Les paillettes brillantes, ainsi obtenues, fondent à 245-246° et ne donnent pas de dépression du P. F. avec la talatisine.

*Trichlorure de la talatisine.*

2,2 g. de talatisine bien desséchée sont refroidis dans la glace et additionnés goutte à goutte de 10 cm<sup>3</sup> de chlorure de thionyle pur. Chaque goutte provoque un dégagement de gaz et formation de mousse. La base passe peu à peu en solution. La solution presque incolore est chauffée au bain-marie à l'ébullition, tant qu'il se dégage ClH (6 heures env.). On élimine l'excès de chlorure de thionyle dans le vide et on reprend le résidu par 22 cm<sup>3</sup> d'eau. Une partie du produit passe en solution, tandis que le reste se transforme en une poudre presque incolore. On essore ce précipité, formé d'un chlorhydrate peu soluble, et on le traite par l'éther et l'ammoniaque. Par agitation, la base passe facilement en solution. La liqueur alcaline est épuisée à fond à l'éther. Les extraits étherés donnent, après distillation du dissolvant, un résidu huileux, cristallisant rapidement par trituration avec un peu d'alcool. R<sup>1</sup>: 1,05 g. F. : 170-172°.

Le produit obtenu est purifié par deux cristallisations successives dans l'alcool; on obtient ainsi de beaux cristaux, assez facilement solubles dans l'alcool, l'acétone et l'acétate d'éthyle, plus difficilement dans l'éther de pétrole. F. 175-176°.

0,2326 g. de subst. dans 10 cm<sup>3</sup> d'alcool méthylique.

$l = 0,95$  dm.       $\alpha_D = + 0,2$        $[\alpha]_D = + 8,6$

C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> NCl <sub>2</sub>	Calculé	C 62,09	H 6,72	N 3,62	Cl 27,55
	Trouvé	62,20 et 62,03	6,62 et 6,48	3,64	27,88 et 27,03

*Traitement de l'eau-mère acide (voir ci-dessus).*

L'eau-mère acide, obtenue après essorage du chlorhydrate peu soluble, est alcalinisée par l'ammoniaque et épuisée à l'éther. En concentrant la solution étherée à un volume de 40 cm<sup>3</sup> environ, on obtient un dépôt cristallin (0,5 g.) qu'on fait cristalliser dans l'alcool chaud. F. 235-236°. Cette base ne contient pas de chlore. Sa nature est encore à étudier.

*Talatisamine. — Purification de la base brute.*

90 g. de base F. 137-141° sont recristallisés dans 350 cm<sup>3</sup> d'alcool méthylique chaud. Par refroidissement il se dépose 47,4 g. de cristaux incolores F. 141-143°. En concentrant l'eau-mère à la moitié de son volume, on obtient encore 22,2 g. de cristaux F. 141-143°.

Recristallisée encore deux fois dans l'alcool méthylique, la talatisamine fond à 144-146°. Optiquement inactive. Facilement soluble

dans l'alcool chaud, l'acétone (1:16), l'acétate d'éthyle (1:10) et le benzène (1:5), plus difficilement dans l'éther (1:50), l'éther de pétrole (1:135) et l'eau chaude (1:400).

La talatisamine cristallise dans tous les dissolvants organiques sous forme de beaux prismes carrés. Elle ne fixe pas l'iode de méthyle, tout au moins dans les conditions usuelles. Après un chauffage de 7 heures avec un excès d'iode de méthyle en solution méthanolique, on retrouve la base inaltérée.

L'action de l'anhydride acétique, ainsi que celle du chlorure de benzoyle sur la talatisamine n'a pas donné de produits cristallisés.

$C_{22}H_{22}NO_2$	Calculé	C 70,00	H 9,28	N 3,71	3 CH <sub>2</sub> O 24,66	H actifs 2
	Trouvé	69,52 et 69,54	9,65 et 9,67	3,62	22,09 et 21,93	1,7

### *Chlorhydrate de talatisamine.*

Une solution chloroformique de la base est neutralisée par l'acide chlorhydrique alcoolique et évaporé à sec dans le vide. Le résidu cristallin est purifié par cristallisation dans l'acétone chaude. On obtient ainsi des cristaux aiguillés, assez hygroscopiques. F. 195-196°.

Les essais de préparation d'un picrate, d'un picrolonate et d'un perchlorate n'ont pas donné de résultats positifs.

### *Talatisidine. — Purification de la base brute.*

3,6 g. de base brute (F. 215-216°) sont dissous dans 15 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique à 10 0/0, décolorés au noir animal et additionnés d'une solution saturée de perchlorate de sodium. La solution, qui reste tout d'abord limpide, commence rapidement à déposer un précipité micro-cristallin incolore. En faisant cristalliser ce dernier dans 50 cm<sup>3</sup> d'alcool + 15 cm<sup>3</sup> d'eau, on obtient 2 g. de perchlorate pur, F. 218-220°.

2 g. de perchlorate pur sont dissous dans 50 cm<sup>3</sup> d'eau chaude et alcalinisés par l'ammoniaque à 25 0/0. Il se forme aussitôt un précipité micro-cristallin incolore, qu'on essore, et qu'on fait cristalliser dans 200 cm<sup>3</sup> d'acétone chaude. La solution refroidie, dépose de petits prismes brillants (0,8 g.), F. 218-219°.

Recristallisée encore deux fois dans l'acétone, la talatisidine fond à 220-221°.

Elle est très peu soluble dans les dissolvants organiques usuels. La solubilité dans l'éther est de 1:1000, dans l'éther de pétrole 1:5000, dans l'acétone chaude 1:120, dans le benzène 1:125, dans l'acétate d'éthyle 1:85. Presque insoluble dans l'eau.

0,1584 g. au subst. dans 10 cm<sup>3</sup> d'alcool méthylique.

$l = 0,95$  dm.  $n_D^{20} = 1,403$   $[\alpha]_D^{20} = -20,0$

$C_{22}H_{21}NO_2$	Calculé	C 67,81	H 9,09	N 3,44	2 CH <sub>2</sub> O 15,22	3 OH 12,51
	Trouvé	67,66 et 67,87	9,32 et 9,38	3,75 et 3,73	15,45	12,68

Le chlorhydrate de la talatisidine s'obtient en neutralisant une solution alcoolique de la base par l'acide chlorhydrique alcoolique.

En évaporant la solution, on obtient des tablettes brillantes et incolores. F. 186-189°.

Le picrate de la talatisidine précipite en mélangeant des solutions alcooliques de base et d'acide picrique, sous forme d'une poudre jaune. Recristallisé dans l'acétate d'éthyle, il fond à 161-164° décomp.).

#### *Isotalatisidine.*

La base brute est purifiée par cristallisation soit dans l'eau chaude (solubilité 1 : 35 à chaud), soit dans l'éther de pétrole (solubilité 1 : 300). Elle cristallise dans le premier de ces dissolvants sous forme de longues aiguilles incolores contenant de l'eau de cristallisation et fusibles à 115-117°. Par dessiccation dans le vide à 50-60°, ces cristaux deviennent rapidement anhydres et fondent alors à 139-140°. La cristallisation dans l'éther de pétrole donne directement la forme anhydre, qui se présente sous forme de petites aiguilles, F. 139-140°. L'isotalatisidine est optiquement inactive.

L'isotalatisidine se dissout facilement dans l'acétate d'éthyle (1 : 5), l'éther (1 : 12) et le benzène (1 : 5); très soluble dans l'alcool et le chloroforme.

Nous n'avons pas encore réussi à obtenir de sels cristallisés.

$C_{22}H_{27}NO_2$	Calculé	C 67,81	H 9,09	N 3,44	$2CH_2O$ 15,22	3(OH) 12,51
Trouvé	C 67,55 et 67,71	H 9,20 et 9,28	N 3,65 et 3,03	$CH_2O$ 15,18 et 15,11	OH 12,17 et 12,21	

Institut des recherches chimiques et pharmaceutiques,  
Section des alcaloïdes, Moscou.

#### N° 6. — Dosage des phénols au moyen de l'anhydride benzoïque; par A. LEMAN.

(2.6.1939.)

Le dosage de l'hydroxyle dans les phénols peut être effectué, avec la précision des dosages volumétriques, par la détermination du taux de benzylation.

L'estérification est complète par action à 100°, pendant une heure, de mélanges benzyloxyants obtenus en dissolvant de l'anhydride benzoïque dans la pyridine, à condition que ces mélanges soient assez riches en anhydride benzoïque.

Dans ces conditions, les monophénols et les dihydroxybenzènes fournissent des taux de benzylation de 100 0/0, aux erreurs d'expérience près.

Cette technique permet de préparer rapidement les benzoates dans un grand état de pureté.

Le problème du dosage de l'hydroxyle soit alcoolique, soit phénolique, préoccupe depuis un certain temps déjà les chimistes qui étudient l'analyse des huiles essentielles (1). D'un autre côté, le dosage de l'hydroxyle naphtholique intéresse une importante indus-

trie, celle des produits intermédiaires utilisés dans la fabrication de nombreux colorants.

L'étude systématique de chacun des procédés de dosage préconisés s'impose : il faut en effet rechercher si le réactif utilisé dose sélectivement certaines catégories d'hydroxyles, ou s'il dose tout à la fois les hydroxyles des alcools primaires, secondaires, tertiaires, ceux des phénols et des naphthols. Sans cette étude systématique de l'action du réactif sur chacune des fonctions hydroxylées, et aussi sur les fonctions aminées, aldéhydiques, etc..., on ne peut tirer de conclusions certaines des résultats trouvés lors du dosage de mélanges industriels.

Nous nous sommes tout d'abord attaché à l'étude de la réactivité de l'hydroxyle naphtholique selon sa position  $\alpha$  et  $\beta$ . Dans ce but nous avons étudié la vitesse de l'acétylation, soit en milieu pyridinique, soit en milieu acétique (2). Notamment, nos essais d'application aux naphthols de la technique indiquée par MM. Delaby et Sabetay (3) pour le dosage de l'hydroxyle des alcools primaires et secondaires, ainsi que de celui des phénols, ont parfaitement réussi. Nous avons ainsi mis au point une méthode rapide et commode de dosage des naphthols  $\alpha$  et  $\beta$ , soit par action d'un mélange à volumes égaux de pyridine et d'anhydride acétique et contact de 15 minutes à froid, soit par action d'un mélange de deux volumes de pyridine et d'un volume d'anhydride et contact à 100° pendant 15 minutes (4). Nous avons ensuite constaté, dans l'application de cette méthode aux dihydroxynaphthalènes-1.5, 1.7 et 2.7, que le dosage, plus ou moins approché, de ces dérivés à deux fonctions naphthol nécessitait l'action d'un mélange riche en anhydride, à 100°, tout en évitant un trop grand excès d'anhydride vis-à-vis du dihydroxynaphthalène (5).

Étudiant dans la suite la vitesse de benzoylation de l'hydroxyle naphtholique, nous avons trouvé et mis au point une nouvelle méthode de dosage de cet hydroxyle, beaucoup plus précise que la méthode d'acétylation pyridinique. A partir d'un mélange suffisamment riche en anhydride benzoïque et en maintenant à 100° pendant 60 minutes la benzoylation est complète, non seulement pour les naphthols  $\alpha$  et  $\beta$ , mais encore pour les dihydroxynaphthalènes-1.5, 1.7 et 2.7. Les taux de benzoylation sont de 100 0/0, à 1/200° près, ce qui est le maximum de précision qu'on peut atteindre dans les dosages volumétriques (6).

Nous avons l'intention de préciser les conditions d'application de cette méthode de dosage, en étudiant l'action de l'anhydride benzoïque sur de nombreuses fonctions. Le présent mémoire expose le résultat de nos essais de dosage de l'hydroxyle phénolique. Des mémoires ultérieurs seront consacrés aux essais de dosage de l'hydroxyle alcoolique (7) et du groupe amino des arylamines (8).

Nous avons mis en œuvre d'une part différents monophénols : le phénol lui-même, les trois crésols ortho, méta et para, le *p*-xylénol, le thymol et le carvacrol ; d'autre part les trois dihydroxybenzènes : pyrocatechine, résorcine et hydroquinone. En vue de faciliter la comparaison nous avons repris, simultanément, le dosage du  $\beta$ -naphthol.

Après la marche générale du dosage nous exposerons les résultats obtenus et les remarques particulières à chaque dérivé. Nous démontrerons ainsi que la benzoylation pyridinique constitue un excellent mode de dosage de l'hydroxyle phénolique.

### I. Marche générale du dosage.

1° *Préparation du mélange benzoylant.* — Tous nos essais ont été effectués avec un mélange benzoylant contenant, pour 100 cm<sup>3</sup> de pyridine (pure, incolore, distillée puis conservée sur HOK), 100 g. d'anhydride benzoïque. La dissolution est rapide, et se fait avec un notable refroidissement (par exemple, de 15° à - 1°).

Le volume occupé, à 15°, par cette solution est d'environ 180 cm<sup>3</sup>. La solution prend rapidement une légère coloration jaune, et se conserve facilement plusieurs mois sans altération, en flacon jaune fermé par un bouchon de caoutchouc.

Le titre moléculaire (approximatif) en anhydride benzoïque est de 2,40 molécules par litre.

2° *Réaction.* — Dans un ballon à saponification de 100 à 150 cm<sup>3</sup> nous introduisons une *prise d'essai* du dérivé étudié, monophénol (1/100 de molécule), ou dihydroxybenzène (1/200 mol.).

Au moyen d'une pipette, soit à deux traits, soit à un trait (sans la goutte résiduelle), nous versons 10 cm<sup>3</sup> de *mélange benzoylant*, et portons de suite dans un bain-marie bouillant, le ballon plongeant dans l'eau. Nous opérons de même dans un essai à blanc.

Nous avons constaté que par simple agitation à froid la plupart des dérivés phénoliques se dissolvent de suite et presque complètement dans le mélange benzoylant. Il y a exception pour le *p*-xylénol et l'hydroquinone. A chaud la dissolution est immédiate pour tous.

La *couleur des solutions* est celle du mélange benzoylant, c'est-à-dire à peine jaunâtre, dans les réactions effectuées à partir des phénols récemment purifiés. Si l'on utilise des produits qui n'ont pas été récemment purifiés, la solution prend une teinte franchement jaune (par exemple *m*-crésol) ou orangée (*o*-crésol, *p*-xylénol, résorcine).

Nous n'avons rien observé de particulier pendant le chauffage à 100° sauf dans le cas de l'*hydroquinone*: au bout de 10 à 15 minutes il s'est formé un dépôt cristallin, rapidement très abondant. Comme dans tous les cas où le dérivé benzoylé, peu soluble, précipite au cours de la réaction, il faut avoir soin d'agiter fréquemment afin d'assurer le contact intime entre l'anhydride benzoïque et le reste du dérivé à benzoyler.

3° *Transformation de l'excès d'anhydride benzoïque en acide benzoïque.* — Le temps de réaction étant écoulé (60 minutes dans tous nos essais) il nous a fallu doser l'anhydride benzoïque non utilisé dans la réaction, ce qui permet de calculer le taux de benzoylation. Dans ce but nous hydrolysons l'anhydride en excès et le transformons ainsi en acide benzoïque.

Comme nous l'avons montré (9), pour être certain d'hydrolyser tout l'anhydride benzoïque par action de 50 cm<sup>3</sup> d'eau et d'obtenir

des chiffres corrects lors du dosage, il faut chauffer *une heure*, à  $100^{\circ}$ . Aussi, laissant le ballon à saponification dans le bain-marie bouillant, nous introduisons par le sommet du tube réfrigérant  $50\text{ cm}^3$  d'eau; nous agitons pour mélanger et continuons à chauffer à l'ébullition pendant une heure.

L'addition d'eau provoque la formation d'une émulsion qui, rapidement, se sépare en une couche supérieure aqueuse limpide et pratiquement incolore, et une couche inférieure huileuse, légèrement jaune, même dans les essais à blanc (dans ce cas l'huile n'est autre chose que l'anhydride benzoïque fondu). Dans le seul cas de l'hydroquinone, il y a dépôt de cristaux blancs; cela n'a rien d'étonnant puisque le dibenzoate d'hydroquinone fond à  $203^{\circ}$ .

Toutes les 5 minutes au moins nous agitons vigoureusement eau et anhydride benzoïque à hydrolyser.

4° *Dosage de l'acide benzoïque formé.* — a) *Directement.* — Comme nous le verrons, la benzylation de tous les phénols et dihydroxybenzènes que nous avons étudiés étant pratiquement complète dans les conditions auxquelles nous opérons, nous nous trouvons ramené au dosage de l'acide benzoïque par une solution alcaline normale (de préférence HOK) en présence de benzoates et non des phénols eux-mêmes. Aussi n'avons-nous rencontré aucune difficulté spéciale de coloration.

Pour effectuer commodément ces dosages, nous transvasons dans des béchers de  $300$  à  $400\text{ cm}^3$ , et nous lavons les ballons de réaction, en plusieurs fois, avec  $15\text{ cm}^3$  d'alcool. Après addition de 5 gouttes de solution de phénolphthaléine à 2 0/0, nous titrons par HOK N/1.

*Les virages de toutes les liqueurs sont très nets.* Celles-ci restent sensiblement incolores jusqu'au virage au rose à la neutralisation. Il n'y a d'exception qu'avec la pyrocatechine: la solution jaunit assez fortement alors qu'il reste à ajouter environ  $10\text{ cm}^3$  de HOK N/1 pour atteindre la neutralisation; mais pourtant cette coloration ne gêne en rien l'observation du virage au rose.

Une seule précaution est indispensable: avoir soin soit de réduire en fine poussière, à l'aide du bout aplati d'un agitateur, les dérivés solidifiés avant le dosage (benzoates de l'hydroquinone, de la résorcine, du *p*-crésol, du  $\beta$ -naphthol) ou pendant le dosage (benzoates du phénol et de la pyrocatechine), soit de bien agiter les autres dérivés restés sous forme d'huile. Dans certains cas, en effet, l'acide benzoïque semble fortement retenu par le benzoate (c'est notamment le cas de l'hydroquinone et de la pyrocatechine); vers la fin du dosage, il faut agiter quelques secondes après chaque addition de liqueur titrée et observer si la solution, d'abord rosée, ne redevient pas incolore.

Nous ne nous sommes pas contenté de ce seul dosage direct de l'acide benzoïque par HOK, en notant le virage de la liqueur en présence de phénolphthaléine. Sans doute, dans tous les cas que nous étudions ici, et à condition de partir de produits récemment purifiés, le résultat ainsi obtenu est-il entièrement satisfaisant, comme on peut en juger d'après le tableau I, en comparant la valeur de (N-n) trouvée à sa valeur calculée. Mais ce mode de dosage doit être normalement appliqué, dans la pratique, aux pro-

duits industriels de fabrication plus ou moins récente et fortement colorés ; aussi risque-t-on de ne pouvoir apprécier exactement, à une goutte près, soit  $0,05 \text{ cm}^3$ , le terme du dosage par le seul virage de la liqueur.

TABLEAU I.  
Marche complète d'une opération.

Nom	Masse moléculaire	Poids de la prise d'essai	cm <sup>3</sup> de HOK 0,9077 N			N - n			Calculé
			Virage liqueur	Touche persistante	Retour	Virage	Touche	Retour	
Phénol.....	94,03	0,9336	36,85	37,40	9,70	10,10	10,15	10,08	10,16
p-crésol.....	108,06	1,1140	36,45	36,70	9,70	10,30	10,35	10,48	10,33
p-xylénol.....	122,08	1,2867	36,68	36,07	9,68	10,27	10,28	10,23	10,36
Hydroquinone..	110,05	0,8584	36,88	37,12	9,68	10,07	10,13	10,08	10,17
β-naphtol.....	144,06	1,4208	37,10	37,40	9,67	9,85	9,85	9,81	9,88
A blanc.....		0	46,95	47,25	9,63	—	—	—	—

Pour cette raison nous avons toujours recherché une confirmation du virage de la liqueur dans l'essai, sur papier à la phénolphthaléine, de la touche d'une goutte de solution. Cette touche est colorée en rose par l'alcali en excès, Mais cette coloration rose est très fugace quand on vient d'obtenir le virage de la liqueur, ou même après addition de  $0,05 \text{ cm}^3$  de solution normale d'alcali. Pour qu'il n'y ait pas d'hésitation sur le chiffre qu'il faut adopter dans les calculs, nous avons continué l'addition d'alcali jusqu'à obtention d'une coloration fortement rosée, persistant au moins 50 secondes, même dans l'essai à la touche effectué 15 minutes après la fin du dosage. Il faut, pour cela, ajouter environ  $0,25 \text{ cm}^3$  de HOK N/1. Ce mode opératoire permet le dosage dans des liqueurs fortement colorées. Un autre avantage est d'arriver plus rapidement à la neutralisation de l'acide benzoïque dans le cas où il est fortement retenu par les dérivés benzoylés. C'est le chiffre donné par le dosage à la touche (voir tableau I) que nous avons retenu dans le calcul des taux de benzoylation.

b) *Dosage par retour.* — Pour plus de sûreté nous avons enfin trouvé une dernière confirmation en dosant par retour la solution obtenue après les deux virages que nous venons de décrire, donc neutralisée et même faiblement alcaline. Nous séparons le dérivé benzoylé, par filtration s'il est solide, par décantation s'il est huileux ; puis nous le lavons plusieurs fois à l'eau bouillante pour enlever l'acide benzoïque ou l'alcali qu'il pourrait retenir. Nous ajoutons alors  $10 \text{ cm}^3$  de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  N/1 et dosons en retour par HOK N/1. Si le dosage a été bien effectué on doit verser  $9,70 \text{ cm}^3$ , à  $0,05$  ou  $0,10$  près (voir par exemple le tableau I).

## II. Résultats.

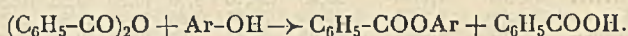
Pour être à même de calculer le taux de benzoylation de chacun des phénols mis en œuvre il est nécessaire d'effectuer très soigneusement un *essai à blanc*, ou *essai témoin*. C'est dans ce but que

nous faisons suivre à une prise d'essai du mélange benzoylant toutes les opérations décrites ci-dessus. Le nombre de  $\text{cm}^3$  de HOK versés pour le dosage,  $N$ , correspond à la quantité totale d'anhydride benzoïque contenue dans  $10 \text{ cm}^3$  de prise d'essai suivant l'équation :  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO})_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$ .

Si  $n$  est le nombre de  $\text{cm}^3$  de HOK versés dans l'essai d'un poids  $p$  de dérivé phénolique de masse moléculaire  $M$ , le taux de benzoylation est calculé d'après la formule  $\tau = \frac{(N-n) \cdot \theta \cdot M}{10p}$  dans le cas de

monophénol, et  $\tau = \frac{(N-n) \cdot \theta \cdot M}{20p}$  dans le cas des dihydroxybenzènes,

où  $(N-n)$  mesure le nombre de  $\text{cm}^3$  de la solution alcaline, de titre  $\theta$ , correspondant au degré de benzoylation d'après l'équation :



On voit en effet par la comparaison de ces deux équations qu'à une molécule de monophénol fixée par benzoylation correspond un manque de une molécule d'acide benzoïque.

Nous résumons les résultats que nous avons obtenus dans les tableaux II et III, où nous exprimons  $(N-n)$  en  $\text{cm}^3$  de solution  $N/1$ .

TABLEAU II.

## Monophénols.

	Poids	N-n	Taux		Poids	N-n	Taux
Phénol après un jour				<i>p</i> -xylénol .....	1,3270	9,99	99,4
$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$ au dessiccateur.	1,0130	10,46	96,9	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$	1,2286	9,87	98,1
	1,0290	10,55	96,4	redistillé .....	1,2867	10,26	97,4
après 6 jours au des-					1,2318	9,93	98,4
sicateur .....	0,9533	10,49	100,5	Thymol .....	1,3030	10,02	100,1
redistillé .....	0,8860	9,39	99,7	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$	1,5024	10,11	101,0
	0,9336	10,13	99,9	redistillé .....	1,5040	9,65	96,3
<i>o</i> -crésol .....	1,0793	10,05	100,6		1,5005	9,66	96,25
$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$	1,0920	10,13	100,2		1,5001	9,53	95,9
<i>m</i> -crésol .....	1,0096	9,04	96,8	Carvacrol .....	1,4665	9,96	101,95
	1,0743	9,57	96,3	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$	1,4776	10,00	101,6
	1,1369	10,33	98,2	redistillé .....	1,4568	9,73	100,3
redistillé .....	1,1462	10,63	100,2		1,4670	9,76	99,9
	1,1325	10,43	99,5	<i>β</i> -naphтол .....	1,4376	10,01	100,3
<i>p</i> -crésol .....	1,0962	10,23	100,85	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}$	1,4208	9,83	99,7
	1,0890	10,22	101,4				
redistillé .....	1,0597	9,88	100,7				
	1,1140	10,53	102,1				
	1,1444	10,63	100,35				

De ces résultats il ressort que la benzoylation des hydroxyles des monophénols et des dihydroxybenzènes est pratiquement complète à partir d'un mélange riche en anhydride benzoïque (100 g. dans  $100 \text{ cm}^3$  de pyridine, dans nos essais), et en laissant réagir à  $100^\circ$  pendant une heure. Nous retrouvons ici le résultat précédemment obtenu à partir des naphols et des dihydroxynaphthalènes



TABLEAU III.

Dihydroxybenzènes ( $C_6H_6O_2$ )

	Poids	N-n	Taux		Poids	N-n	Taux		
Pyrocatechine .....	0,5540	10,22	101,5		Hydroquinone .....	0,5540	10,12	100,5	
	0,5523	10,05	100,1			0,5551	10,19	101,0	
recristallisée.....	0,5598	9,98	98,1			0,5523	10,28	102,4	
	0,5591	9,88	97,3						
Résorcine .....	0,5467	10,05	101,4			recristallisée .....	0,5584	10,11	99,8
	0,5512	10,02	100,5				0,5585	10,10	99,5
recristallisée .....	0,5530	10,03	99,8						
distillée .....	0,5530	10,23	101,8						

Cette réaction peut donc être utilisée au dosage de la fonction *phénol*. Nous remarquons en effet que les taux de benzoylation sont de 100 0/0, à 0,5 0/0 près, dans le cas du phénol, des crésols ortho et méta, du carvacrol, de la résorcine et de l'hydroquinone (le  $\beta$ -naphтол fournit la même précision), à condition d'opérer sur des produits récemment purifiés. Le taux est de 100 0/0, à 1 0/0 près, dans le cas du *p*-crésol et du thymol ; il est de 100 0/0, à 2 0/0 près, dans le cas du *p*-xylénol et de la pyrocatechine.

Une particularité est à signaler pour le *thymol*. Alors que le produit pur du commerce fournit le taux de 100 0/0, le thymol que nous avons cherché à purifier par distillation sous pression réduite ne fournit plus qu'un taux de 96 0/0.

## III. Remarques particulières à chaque dérivé.

Les premiers essais de chaque dérivé ont été effectués sur les produits purs que nous possédions. En vue d'obtenir la plus grande précision possible, nous avons ensuite purifié ces produits, soit par distillation fractionnée, sous pression ordinaire : phénol, crésols méta et para, *p*-xylénol et carvacrol ; sous pression réduite : thymol et résorcine ; soit par des cristallisations répétées dans le benzène : pyrocatechine et résorcine, ou dans un mélange de benzène et d'alcool : hydroquinone.

Nous indiquons ici l'aspect des benzoates obtenus par filtration avant le dosage par retour, ainsi que leur aspect après purification au moyen de cristallisations répétées jusqu'à point de fusion constant. Sauf avis contraire, les points de fusion déterminés sont ceux du bloc Maquenne (fusion instantanée).

1° *Benzoate de phényle* : Le produit brut est blanc, cristallisé, F. 67°. Après cristallisation dans l'alcool absolu il se présente sous forme d'une poudre cristalline, formée de prismes incolores, F. 69°,1 (indiqué. F. 66 à 71° [10]).

2° *Benzoate d'o-crésyle* : il est d'abord huileux. Après plusieurs semaines, sous l'action du mélange réfrigérant glace + sel et d'une agitation énergique et prolongée, il se prend en une masse cristalline presque blanche, fondant au *ube* capillaire à 17° (indiqué, liquide).

3° *Benzoate de m-crésyle* : il est cristallisé en paillettes, F. 52° ; après recristallisation dans l'alcool absolu, il forme des cristaux blancs, F. 53°,6 (indiqué, 54 à 56°).

4° *Benzoate de p-crésyle* : il est blanc, cristallisé, F. 67°. Après recristallisation dans l'alcool absolu, il forme des amas de cristaux blancs, F. 70° (indiqué, 70 à 71°,5).

5° *Benzoate de diméthyl-2.5 phényle (p-xylénol)* : il est blanc, cristallisé, F. 56°. Après recristallisation dans l'alcool absolu on obtient une poudre cristalline, F. 59°,5 (indiqué, 61°).

6° *Benzoate de méthyl-5 isopropyl-2 phényle (thymol)* : il cristallise peu à peu en cristaux légèrement orangés, fondant vers 25°. Après recristallisation dans l'alcool à 95°, il forme de beaux prismes transparents, aplatis et terminés en pointe, fondant au tube capillaire à 31°,2 (indiqué, 32°).

7° *Benzoate de méthyl-2 isopropyl-5 phényle (carvacrol)* : l'huile obtenue n'a pu être cristallisée, malgré un refroidissement intense et des agitations répétées. Au moyen de la neige carbonique on obtient une masse solide, d'aspect vitreux, mais l'ensemble fond ensuite sans laisser de cristaux : tout au plus l'huile est-elle trouble, et tient-elle en suspension des grains microscopiques (indiqué, liquide).

8° *Dibenzoate de pyrocatéchine* : il est blanc, cristallisé, F. 83°. Après recristallisation dans l'alcool absolu il se présente sous forme d'une poudre cristalline blanche, F. 85°,1 (indiqué, 84°).

9° *Dibenzoate de résorcine* : les cristaux, blancs, fondent vers 115°. Par recristallisation dans l'alcool absolu il se forme des paillettes nacrées constituées par de nombreux petits cristaux transparents, F. 117° (indiqué, 117°).

10° *Dibenzoate d'hydroquinone* : il se présente de suite sous forme de cristaux blancs, F. 202°. Par recristallisation dans le benzène on obtient des écailles blanches, formées de petits cristaux allongés, enchevêtrés, F. 202°,5 (indiqué, 199°).

#### CONCLUSIONS.

1° Ainsi qu'en témoigne la description sommaire des benzoates, la méthode de benzylation pyridinique constitue un *excellent mode de préparation des benzoates des différents phénols*. Ceux-ci sont obtenus presque purs d'emblée. Ceux qui sont solides à la température ordinaires sont bien cristallisés, blancs ou transparents, et fondent de suite, à 2 ou 3° près, aux points de fusion des produits purifiés.

2° Nous avons montré que *la méthode de dosage de l'hydroxyle par action de mélanges benzoylants formés d'anhydride benzoïque et de pyridine s'applique aussi bien aux phénols qu'aux naphhtols*.

3° Nous pouvons comparer l'action de ce réactif à celui de deux autres anhydrides, anhydride acétique et anhydride phtalique, également en milieu pyridinique. Comme dans la benzylation pyridinique, *l'acétylation pyridinique est quantitative pour les phénols (11) et les naphhtols (4)*. Le dosage est plus rapide par acéty-

lation, mais il est un peu plus précis par benzoxylation. La *phtalisation pyridinique*, à chaud, suivant la technique de Sabetay-Naves (12), est au contraire pratiquement nulle pour le phénol, les dihydroxybenzènes et les naphthols  $\alpha$  et  $\beta$ , comme nous l'avons montré récemment (13).

Nous avons donc un nouveau moyen de déterminer quantitativement, dans un mélange, les alcools primaires vis-à-vis des phénols et des naphthols : d'une part, la benzoxylation pyridinique dose la totalité des hydroxyles ; d'autre part, la phtalisation pyridinique dose le seul hydroxyle alcoolique.

#### BIBLIOGRAPHIE

- (1) De nombreuses références sont citées dans le mémoire de MM. DELABY et SABETAY, *Bull. Soc. Chim.* 1935, 2, 1716-1724.  
 (2) A. LEMAN, *C. R.*, 1936, 202, 579-581.  
 (3) R. DELABY et S. SABETAY, *loc. cit.*, p. 1720-1721.  
 (4) A. LEMAN, *Ann. Chim.*, 1938, [11], 9, 388.  
 (5) A. LEMAN, *loc. cit.*, p. 394-395,  
 (6) A. LEMAN, *loc. cit.*, p. 412-415.  
 (7) Nous pouvons déjà indiquer que, suivant notre mode opératoire, la benzoxylation est pratiquement complète pour les alcools primaires, incomplète pour les alcools secondaires, et nulle pour les alcools tertiaires.  
 (8) Il résulte de nos premiers essais que la benzoxylation des arylamines primaires est pratiquement complète.  
 (9) A. LEMAN, *Bull. Soc. Chim.*, 1936, 2, 1258 ; *Ann. Chim.*, *loc. cit.*, p. 410.  
 (10) Les points de fusion indiqués dans la littérature sont extraits du Beistein, t. 9, ainsi que de son premier supplément.  
 (11) R. DELABY et S. SABETAY, *loc. cit.*, p. 1719.  
 (12) S. SABETAY et Y. R. NAVES, *Ann. Chim. anal.*, 1937, 19, 285.  
 (13) A. LEMAN, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5, 1608.

(Laboratoire de Chimie organique,  
 Faculté libre des Sciences de Lille).

#### N° 7. — La miscibilité partielle dans les alliages liquides. Cas du système : Pb-Zn-Sn ; par P. MONDAIN MONVAL et Georges GABRIEL.

(3.6.1939.)

Les auteurs ont étudié à la température de 520° la séparation en deux couches d'un alliage ternaire partiellement miscible à cette température : le système Pb-Sn-Zn.

On a déterminé la courbe de trouble et le point critique de miscibilité. Certaines anomalies observées permettent de supposer l'existence en milieu liquide de la combinaison  $Pb_3Sn$  partiellement dissociée à cette température.

Au cours d'une étude générale sur la séparation en deux couches de mélanges liquides binaires ou ternaires, nous avons été amenés à envisager le cas de semblables mélanges constitués par des métaux fondus. En principe, ces « solutions » liquides ne doivent pas se distinguer de celles qui sont habituellement étudiées et se composent le plus fréquemment de solvants organiques. En fait, ces mélanges de métaux fondus présentant à haute température le phénomène de démixtion, n'ont été l'objet que de peu de recherches, soit que certaines difficultés techniques les aient rendues délicates, soit que cette même démixtion leur ait interdit, à priori, toute application industrielle. Nous plaçant, en ce qui nous concerne, au point de vue des phénomènes de solubilité réciproque entre deux couches liquides, nous avons étudié sous cet angle le système ternaire Pb-Zn-Sn, à la température de  $520^{\circ}$ ; température à laquelle ne sont observables, selon les concentrations, qu'une ou deux phases liquides, à l'exclusion de toute phase solide.

On sait depuis les travaux de Spring et Romanoff (1), Hass et Jellinek (2) que les alliages binaires Plomb-Zinc sont totalement liquides aux températures supérieures à  $420^{\circ}$ . On observe alors très généralement une séparation en deux couches, l'une très dense, riche en plomb, l'autre plus légère, riche en zinc. A  $420^{\circ}$ , la miscibilité réciproque des deux métaux est très faible. Elle augmente en revanche assez rapidement avec l'élévation de température, et les compositions des deux couches se rapprochent peu à peu pour devenir identiques à la température critique. Cette dernière, mal déterminée par extrapolation, est de l'ordre de  $945^{\circ}$ .

Si aux mélanges fondus de Plomb et de Zinc séparés en deux couches et maintenus à température constante, on ajoute des quantités croissantes d'étain, la solubilité réciproque augmente rapidement, ce dernier métal étant miscible en toutes proportions, séparément, avec chacun des deux autres. Au delà d'une certaine teneur en étain, quelles que soient les proportions relatives de plomb et de zinc on n'observe plus de séparation en deux couches. La miscibilité est devenue totale.

Les systèmes ternaires hétérogènes à trois constituants métalliques n'ont été l'objet que de très peu de recherches. Seuls, quelques-uns, aisément fusibles, ont été succinctement étudiés par Wright. C'est précisément le cas du ternaire Pb-Zn-Sn (3) à  $650^{\circ}$ . Mais ce dernier, probablement à cause des difficultés de séparation en deux couches métalliques, est à reprendre entièrement, la courbe de miscibilité réciproque étant complètement erronée. L'inexactitude est déjà visible aux extrémités de la courbe de trouble, pour le seul binaire Pb-Zn, aux points d'intersection de cette courbe et du côté Plomb-Zinc du triangle de référence. Ces points s'écartent considérablement de ceux des auteurs précédents et de ceux que nous avons déterminés nous-mêmes. D'après Wright, en effet, la miscibilité réciproque serait insignifiante à  $650^{\circ}$ , tandis qu'elle atteint, selon Hass et Jellinek, 7 0/0 de Zinc dans la couche la plus dense et 9,5 0/0 de plomb dans la couche supérieure, Spring et Romanoff indiquant respectivement pour ces mêmes quantités, 17 0/0 et 7 0/0.

Ces écarts nous permettent de souligner, chemin faisant, les

multiples difficultés auxquelles on se heurte dans de semblables déterminations. L'une des principales est l'obtention de l'équilibre réel de solubilité réciproque. Après fusion des métaux au creuset et maintien à température fixe, on observe deux couches qui se séparent et s'étagent à l'intérieur du creuset par ordre de densités. Or, dans certains cas, la différence de densité est considérable et s'oppose par là même à un contact intime des deux phases qui seul peut permettre l'obtention de l'équilibre. Une agitation vigoureuse et prolongée est absolument indispensable pour le réaliser. Une fois l'équilibre réciproque établi entre les deux couches, on arrête l'agitation et on laisse reposer le creuset à température fixe afin de permettre aux deux couches de se séparer. Il peut arriver que cette séparation ne se produise que lentement malgré une notable différence de densité entre les deux phases qui ont parfois tendance à former une sorte d'émulsion. Il est alors nécessaire de maintenir l'ensemble à température constante pendant de nombreuses heures avant d'obtenir une décantation totale.

### *Technique opératoire.*

Nous avons déterminé au cours de nos essais la courbe de solubilité réciproque et le point critique du système Pb-Zn-Sn à la température de 520°. A cet effet nous avons fixé les compositions de quatorze points conjugués. Pour chacun d'eux, on réalisait deux équilibres de solubilité dans deux creusets différents et de plus, pour chaque équilibre, on déterminait la composition de chaque phase au moyen de trois analyses distinctes.

Dans cette étude nous avons fait usage de Zinc et d'Étain chimiquement purs et de Plomb titrant 99,64 0/0.

Le poids global de chaque alliage était de 300 grammes. On pesait les différents constituants à 0,01 g. près et les plaçait dans l'ordre Zn, Sn, Pb dans le creuset de porcelaine. A cause de la facile oxydation du zinc et de l'étain à la température d'expérience, il est nécessaire d'éviter le contact de l'air à l'alliage liquide en le recouvrant d'une couche de sel fondu avec lequel il ne puisse réagir chimiquement. Nous avons fait usage du fondant ClLi-ClK (eutectique à 41,7 0/0 de ClK, en molécules), avantageux pour son bas point de fusion, 354°. Ce mélange étant particulièrement hygroscopique, doit être calciné avant l'emploi vers 200°, pulvérisé et conservé à l'abri de l'air et de l'humidité. Le creuset fermé était porté au rouge sombre sur un petit Meker. On agitait alors l'alliage fondu pendant dix minutes avec une baguette de quartz puis introduisait le creuset dans le four électrique.

Ce four à résistance de nichrome et à axe vertical, constamment en marche, était réglé à la température de 520°. Les oscillations de courant du secteur 220 v, déjà très atténuées par l'emploi d'un transformateur abaisseur de tension, étaient encore amorties par l'emploi d'un régulateur bilame retirant ou introduisant une résistance dans une dérivation du circuit de chauffage. Un couple chromel-alumel permettait de repérer la température du creuset.

Celle-ci est restée comprise pendant toute la durée de nos mesures entre 515° et 527° C.

Il est indispensable dans l'étude de semblables équilibres de solubilité réciproque de réaliser, par une agitation appropriée, le mélange aussi parfait que possible des deux couches métalliques.

Le problème est délicat à solutionner. Etant donnée la grande différence de densités des deux couches, il nous paraît insuffisant d'agiter pendant quelques minutes à intervalles de temps éloignés en laissant ensuite reposer l'alliage à température constante entre deux agitations. Une agitation vigoureuse et continuelle nous apparaît comme indispensable. Nous avons utilisé à cet effet un moulinet à palettes de fer permettant un brassage énergique, sans pour cela supprimer la continuité de la couche de fondant qui protège l'alliage du contact de l'air.

Une fois l'alliage amené à la température constante de 520° on l'agite pendant 20 minutes, arrête l'agitation pendant 15 minutes, puis recommence une dernière agitation d'une durée de 1/2 heure. On retire ensuite l'agitateur et laisse la décantation s'effectuer dans le four, à température fixe, après avoir fermé le creuset.

La durée de décantation est importante ainsi que nous l'avons déjà mentionné, parce que les deux couches ont tendance à former une sorte d'émulsion qui ne se résout que lentement, malgré la température élevée à laquelle ont lieu les essais. Cette durée de décantation dépend par ailleurs de la tension interfaciale, de la viscosité et par conséquent de la composition des deux couches. Elle croît, en particulier, avec leur teneur en étain et varie de 3 à 20 heures. Bien entendu, la température de l'alliage doit demeurer inchangée au cours de cette décantation.

#### *Prélèvement des échantillons et analyse.*

La décantation une fois terminée, on procède au prélèvement d'échantillons des deux couches au moyen de deux pipettes en Pyrex finement effilées à leur extrémité inférieure. Ces pipettes sont amenées au préalable à la température de 520° par un séjour de quinze minutes dans le four électrique. On découvre alors le four, enlève le couvercle du creuset, prélève d'abord de la couche supérieure en y plongeant l'extrémité de la pipette et aspirant légèrement par l'intermédiaire d'un tube et d'une poire en caoutchouc. L'opération est facile, mais doit être menée rapidement pour éviter le refroidissement du contenu du creuset. On retire alors la pipette qui emporte ainsi une certaine quantité de la couche supérieure. On la laisse refroidir à l'air pendant trente secondes, puis la porte sous le robinet d'eau froide. Elle se brise et l'on obtient un cylindre métallique qu'il est parfois nécessaire de limer pour le débarrasser des derniers éclats de verre.

Le prélèvement de la couche inférieure s'effectue d'une façon toute semblable en plongeant l'extrémité effilée de la seconde pipette jusqu'au fond du creuset. Afin d'éviter l'introduction d'une petite quantité de la couche supérieure au cours de sa traversée, on

provoque momentanément dans la pipette une légère surpression d'air au moyen de la poire en caoutchouc.

On découpe ensuite les cylindres ainsi prélevés sur les deux couches en très petits morceaux et on en pèse pour chaque prise d'essai 0,5 à 0,7 g. qui serviront aux analyses.

L'étain est dosé par oxydation à l'acide nitrique à 62 0/0 dans les conditions spécifiées par Busse. Dans le filtrat, on dose ensuite le Plomb à l'état de sulfate puis le Zinc en précipitant ce métal par le phosphate diammonique sous forme de phosphate zincoammonique, calcinant, puis pesant à l'état de pyrophosphate  $P_2O_7Zn_2$ .

On sait que l'oxydation initiale d'un semblable alliage par l'acide nitrique fournit des résultats trop élevés en étain, le précipité obtenu au cours de cette attaque renfermant toujours une petite quantité de Pb et de Zn sous une forme d'ailleurs controversée. Afin de déterminer cet excès, nous avons dissous une prise d'essai distincte de chacun des alliages dans de l'acide chlorhydrique 50 0/0, exempt de Chlore, puis dosé volumétriquement le chlorure stanneux par le bromate de potassium, en présence de méthylorange. L'écart entre la teneur en étain ainsi déterminée et celle qui a été trouvée par gravimétrie caractérise le Pb et le Zinc qui ont été entraînés.

Un certain nombre d'essais semblables effectués sur des alliages homogènes de compositions connues, nous ont permis d'établir empiriquement, les proportions relatives de Pb et de Zn qui, dans chaque cas, sont ainsi entraînés au cours de l'oxydation par l'acide nitrique. Ces proportions sont, en moyenne, de 60 0/0 pour le Plomb et de 40 0/0 pour le Zinc.

Comme nous l'avons dit, chaque prélèvement de couches est effectué à deux reprises et les analyses sont répétées au moins trois fois. La concordance des résultats est très bonne, ceux-ci ne différant que de 0,5 à 0,7 0/0, même pour les points 7' et 7'' voisins du point critique.

L'ensemble des résultats obtenus est condensé dans le tableau I.

### *Courbe de miscibilité et point critique.*

Ces résultats permettent de construire point par point la courbe de miscibilité réciproque à 520° en utilisant la classique représentation triangulaire de Gibbs. Les points 1, 2, 3 etc. caractérisant les compositions globales des contenus du creuset s'alignent sur une droite joignant le milieu du côté Pb-Zn au sommet Sn. Ceci découle nécessairement du fait que ces mélanges renferment tous des masses égales de Plomb et de Zinc. Le rapport Pb/Zn demeure donc constant et égal à 1. Le choix de ce rapport s'imposait dans le présent cas par suite de la position particulière du point critique situé dans la partie centrale de la courbe de démixture et de la valeur du coefficient de répartition de l'étain dans les deux couches conjuguées.

En faisant passer par les deux séries de points conjugués 1', 2'..., et 1'', 2'', 3'', etc. une ligne continue, on trace la courbe de démixture qui sépare la surface du triangle de référence en une zone hété-

rogène, à deux couches liquides et une zone homogène à une seule couche. En joignant deux à deux, dans la zone hétérogène, les points conjugués 1' et 1'', 2' et 2'', etc., on obtient une série de « droites de conjugaison ».

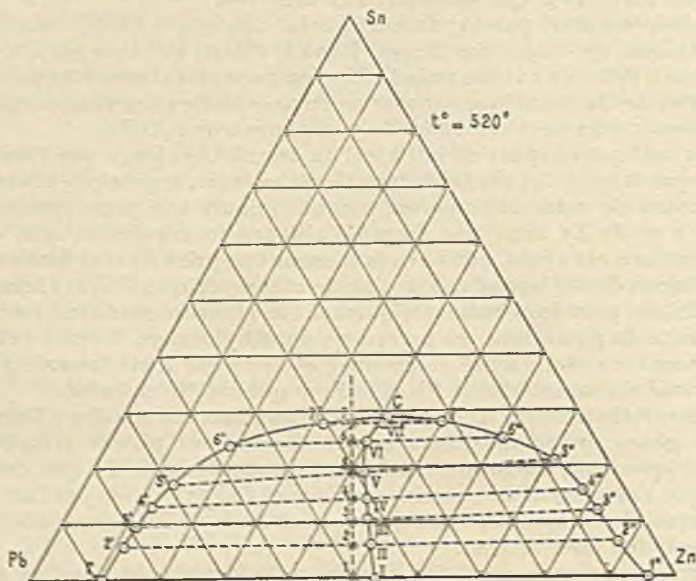


Fig. 1.

On détermine les milieux I, II, ... VII, de ces droites de conjugaison, et l'intersection du lieu de ces milieux et de la courbe de démixture définit, selon la méthode de Rothmund, la position du point critique C.

Les coordonnées de ce point sont en 0/0 :

30,5 Pb; 29,0 Sn; 40,5 Zn.

On notera la courbure accentuée que présente le lieu des milieux des droites de conjugaison au voisinage du point critique, causée par l'accroissement, dans ce voisinage, de la teneur en Zinc de la couche plombifère.

Il résulte par ailleurs de la forme de la courbe de démixture que les alliages de Pb, Sn et Zn renfermant plus de 29 0/0 d'étain ne donnent qu'une phase liquide à 520°, quelle que soit la valeur du rapport Pb, Zn.

TABLEAU I.

Composition centésimale des couches conjuguées.

Point 1 : Mélange global : 50 0/0 Pb + 50 0/0 Zn.

Point 1'		Point 1''	
88,6 0/0	Pb	4,1 0/0	Pb
11,0	Zn	95,0	Zn



Point 2 : Mélange global : 47 0/0 Pb + 6 0/0 Sn + 47 0/0 Zn

Point 2'		Point 2''	
82,7 0/0	Pb	5,90 0/0	Pb
5,9	Sn	6,1	Sn
11,4	Zn	88,0	Zn

Point 3 : Mélange global : 45 0/0 Pb + 10 0/0 Sn + 45 0/0 Zn

Point 3'		Point 3''	
78,9 0/0	Pb	6,0 0/0	Pb
9,5	Sn	12,0	Sn
11,6	Zn	82,0	Zn

Point 4 : Mélange global : 43 0/0 Pb + 11 0/0 Sn + 43 0/0 Zn

Point 4'		Point 4''	
74,75 0/0	Pb	6,5 0/0	Pb
13,0	Sn	15,5	Sn
12,25	Zn	78,0	Zn

Point 5 : Mélange global : 40,5 0/0 Pb + 19 0/0 Sn + 40,5 0/0 Zn

Point 5'		Point 5''	
69,3 0/0	Pb	8,0 0/0	Pb
17,0	Sn	21,0	Sn
13,7	Zn	71,0	Zn

Point 6 : Mélange global : 37,5 0/0 Pb + 23 0/0 Sn + 37,5 0/0 Zn

Point 6'		Point 6''	
57,0 0/0	Pb	14,0 0/0	Pb
24,0	Sn	23,0	Sn
19,0	Zn	61,0	Zn

Point 7 : Mélange global : 36 0/0 Pb + 28 0/0 Sn + 36 0/0 Zn

Point 7'		Point 7''	
40,5 0/0	Pb	22,0 0/0	Pb
27,9	Sn	28	Sn
31,6	Zn	50,0	Zn

On remarquera que la teneur en étain de la couche zincique est toujours supérieure à celle de la couche plombifère. Il en résulte que les droites de conjugaison sont toutes inclinées vers le sommet plomb du diagramme triangulaire de Gibbs. L'une d'elle relative à l'alliage contenant 19 0/0 d'étain (Point n° 5) présente par rapport aux autres une pente anormale, plus accentuée, semblant accuser un défaut d'étain dans la couche plombifère. Trois équilibres distincts ont confirmé cette anomalie. Si l'on prolonge cette droite de conjugaison jusqu'à sa rencontre avec le côté Pb-Sn du diagramme, les coordonnées du point d'intersection correspondent à un alliage binaire, renfermant 84 0/0 de Pb pour 16 0/0 d'étain. Ces proportions caractérisent précisément la combinaison hypothétique  $Pb_3Sn$ . Cette coïncidence ne peut, selon nous, être considérée comme fortuite, surtout si on la rapproche d'un autre fait d'expérience, qu'il nous a été donné d'observer.

Nous avons insisté plus haut sur la nécessité d'un repos prolongé à la température fixe de 520° afin de permettre aux deux couches de se séparer complètement. En fait, la durée de décantation était prolongée jusqu'à 18 ou 20 heures et croissait, en principe, avec la

teneur en étain. Seul, entre tous, l'alliage N° 5 (de composition globale 19 0/0 Sn, 40,5 0/0 Zn et 40,5 0/0 Pb) se séparait en deux couches avec une très grande rapidité; une durée de décantation de deux heures était largement suffisante pour réaliser l'homogénéité des deux couches, celle-ci apparaissant avec netteté sur les métallographies qui en ont été faites. Ce phénomène, qui avait attiré notre attention, nous a incité à renouveler à trois reprises la totalité des essais et les résultats obtenus ont été en parfaite concordance. Il est possible de l'interpréter en admettant que la dissimulation d'une partie de l'étain sous forme de combinaison a augmenté la fluidité des deux couches et facilité la démixtion.

Il est entendu que cette combinaison  $Pb_3Sn$  n'a jamais été obtenue à l'état cristallisé par refroidissement d'alliages fondus de Plomb et d'étain. Elle n'apparaît pas non plus sur le diagramme du binaire Pb-Sn révisé récemment par Honda (4) et Stockdale (5). Toutefois on remarque sur la branche du liquidus de ces binaires riches en Plomb, une dépression accusée dont l'abscisse est précisément voisine de celle de la combinaison  $Pb_3Sn$ . Comme dans de nombreuses courbes cryoscopiques où se révèlent de semblables dépressions, il est parfaitement légitime de l'attribuer à l'existence d'une véritable combinaison, celle-ci étant, toutefois, déjà presque totalement dissociée à ces températures élevées.

Trois observations expérimentales de natures très différentes convergent donc vers la possibilité d'existence en milieu liquide d'une combinaison de Plomb et d'Étain, vraisemblablement  $Pb_3Sn$ , cette combinaison étant, semble-t-il, presque totalement dissociée aux températures où les observations peuvent être effectuées.

La courbe de démixtion que nous avons tracée, tout en présentant une similitude d'aspect indéniable avec celle donnée par Wright, en diffère beaucoup quantitativement. Quoique relative à la température de 650°, la courbe de Wright enveloppe complètement la nôtre tracée à 520°. C'est l'inverse qui devrait être observé. Selon Wright, par ailleurs, le point critique à 650° présente une concentration en étain de 35 0/0, sensiblement supérieure à celle de 29 0/0 que nous avons déterminée à 520°. Cet écart, qui révèle dans les expériences de Wright une étendue exagérée de la surface de trouble, est dû très vraisemblablement à une agitation insuffisante des deux couches en présence, ces dernières, comme nous l'avons indiqué, ayant peu de tendance à se mélanger par suite de leur grande différence de densité. Signalons d'autre part que Wright a présumé l'existence de la combinaison  $Pb_3Sn$  aussi bien dans son étude du système PbSnZn que dans celle qu'il a faite du ternaire PbSnAl.

Nous avons enfin effectué des métallographies microscopiques des deux couches après refroidissement et cristallisation. Elles nous ont permis tout d'abord de nous rendre compte de l'homogénéité de chacune des couches. Le polissage de la couche riche en plomb est toujours délicat, ces alliages étant très mous. L'attaque a été effectuée au ClH N/10 qui en les colorant en noir, permet de distinguer aisément les constituants riches en zinc des alliages à haute teneur en plomb lesquels demeurent inattaqués.

## BIBLIOGRAPHIE

- (1) SPRING et ROMANOFF, *Zeits. anorg. Chem.*, 1896, 13, 29.
- (2) HASS et JELLINEK, *Zeits. anorg. Chem.*, 1933, 212, 356.
- (3) WRIGHT, *Proceedings Roy. Soc. Lond.*, 1892, 50, 372.
- (4) HONDA et ABE, *Sci. Reports Tohoku Univ.* [1] 1930, 19, 315.
- (5) STOCKDALE, *Journ. Inst. Met.*, 1932, 49, 267.

Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse  
Laboratoire de Chimie-Physique.

**N° 8. — Sur la recherche fine et le micro-dosage des  
éléments rares par luminescence ;  
par M. Marcel SERVIGNE.**

(8.6.1939.)

Un nouveau procédé général d'analyse fine des terres rares par luminescence, est basé sur les faits suivants :

- 1° Choix d'un diluant solide : le tungstate de calcium.
- 2° Chauffage de la substance luminescente à une température sélective des émissions étudiées (90° C).
- 3° Mode particulier d'excitation de photo-luminescence, où la radiation ultra-violette  $\lambda = 2537 \text{ \AA}$  se trouve être dominante.

Le concours de ces circonstances permet d'opérer de manière expérimentative la détection de chacun des oxydes rares, en micro-quantité souvent inférieure au millionième. La méthode a] été appliquée au cas de quelques mélanges complexes d'oxydes. Le micro-dosage est praticable dans des conditions semblables.

L'analyse par luminescence s'est montrée un précieux moyen d'investigation, dès le début des études systématiques entreprises sur le groupe compact des éléments de terres rares.

On sait, à cet égard, que la plupart de ces éléments présentent, la propriété remarquable de donner, en dilution dans une substance solide appropriée, une émission spécifique de cathodo- ou photo-luminescence ; le spectre de cette émission est constitué à la température ordinaire par des raies ou des bandes étroites se prêtant à des mesures précises (1). Les éléments rares dont les sels sont colorés peuvent émettre des radiations visibles ; ce sont : le praséodyme, le néodyme, le samarium, l'euporium, le terbium, le dysprosium, l'holmium, l'erbium, le thullium. D'autre part, au gadolinium, au lanthane et au cérium appartiennent les apparitions ultra-violettes connues. La région du proche infra-rouge se trouve être de plus nettement intéressée par le praséodyme, le néodyme, le samarium, l'euporium, le dysprosium.

(1) Voir l'exposé général et la bibliographie sur la luminescence des éléments de terres rares dans l'ouvrage : Luminescence des corps solides M. CURIE (*Presses universitaires*, 1934).

La luminescence de ces phosphorogènes n'est pas un phénomène strictement élémentaire : en même temps qu'à l'élément responsable, elle doit sa physionomie particulière à quelques autres facteurs, tels que la *composition chimique de la matière diluante*, le *mode de préparation*, le *traitement thermique préalable*, l'*état final de cristallinité* de la solution solide luminescente. La forme et l'intensité de l'énergie excitatrice sont aussi des variables souvent opérantes.

Le jeu déjà complexe de ces circonstances peut être encore aggravé, dans l'examen d'un mélange de terres rares, par une interaction entre les différents centres phosphorogènes d'un même diluant ; par exemple, dans la chaux, l'émission attendue du praséodyme se trouve être souvent paralysée par le voisinage du samarium prédominant.

Il est cependant possible de tourner les difficultés que présente l'application à l'analyse de toutes ces remarques : c'est par l'addition au diluant de sels alcalins ou par l'addition d'éléments étrangers activateurs ; c'est aussi par le changement plus complet de la nature chimique du composé diluant, que l'on peut, selon les cas, offrir à chacun des phosphorogènes en mélange l'occasion de vibrer plus sélectivement dans un milieu cristallin mieux approprié.

Il faut enfin noter que, dans le domaine de la recherche très fine, au-dessous de la concentration optimum du centième de terre rare, la composition spectrale de la lumière dégagée se simplifie au fur et à mesure de la raréfaction du corps actif, jusqu'à ne présenter, avant l'extinction, qu'une ou deux bandes principales. Ces ultimes bandes ont souvent signalé sans ambiguïté aux auteurs la présence des corps les plus actifs tels que le praséodyme, le samarium ou l'euporium, à des concentrations inférieures au centmillième.

Les œuvres fondamentales de Sir W. Crookes, Lecoq de Boisbaudran, G. Urbain, Lenard et Klatt (2) sont riches en exemples d'application de ce procédé d'analyse très fine qui, généralisé, a été étendu depuis trente ans à de nombreux domaines ; non seulement en chimie pure, mais aussi en minéralogie, où il reste encore un moyen de choix pour détecter des traces de corps autrement inaccessibles.

La *limite extrême de la sensibilité* de cette méthode tient, dans chaque cas, au choix des différents facteurs de production et d'étude du phénomène de luminescence. La rapidité et la commodité des recherches sont également des points intéressant le chimiste.

En cathodo-excitation, les diluants les mieux appropriés à l'activité de très faibles quantités de phosphorogènes rares sont : les oxydes, les sulfures, les fluorures, les sulfates alcalino-terreux. On cite un sulfure de strontium dans lequel le samarium a été décelé à la proportion du millionième (3).

Il fut aussi utile, pour le contrôle de la purification des oxydes

(2) SIR W. CROOKES, *Phil. Trans.*, 1881, 176, 169. — LECOQ DE BOISBAUDRAN, *C. R.*, 1890, 103-105. — LENARD et KLATT, *Ann. phys.* (9), 1904, 15, 225. — G. URBAIN, *Ann. Chim. Phys.* (8), 1909, 18, 366.

(3) *Handbuch der Arbeitsmethoden in der an. Chemie* Bd., 1926, 4, 382,

rares, de savoir que certains d'entre eux pris à l'état massif, tels que l'oxyde de gadolinium, pouvaient servir de diluant aux éléments voisins dispersés, tels que l'europlium (4).

*La photo-luminescence*, plus couramment mise à profit pour des raisons pratiques, a pour le même objet ses diluants d'élection : sulfures, fluorures alcalino-terreux, halogénures alcalins. C'est aussi, récemment signalé, l'*acétate de lanthane cristallisé* (5), fluorescent à l'état pur, et dont une faible émission de phosphorescence peut indiquer la présence d'éléments résiduels : le samarium à la concentration de 5 0/0, l'europlium 0,1 0/0, le terbium 0,1 0/0, le dysprosium 1 0/0.

Dans le même ordre d'expériences, il a été encore proposé *la perle de borax*, à laquelle on incorpore par fusion des traces des sels de certains éléments rares (6). La luminescence de cette perle examinée au microscope, sous la lumière de Wood, permet de saisir la présence des phosphorogènes en quantité absolue de l'ordre du millionième de gramme avec une dilution extrême de l'ordre de un-cinquantième. Le procédé a été appliqué en recherche qualitative dans les minéraux, pour le cérium, le samarium, l'europlium, le gadolinium, le terbium, le dysprosium (7). Il fut également pratiqué dans la détection et le micro-dosage approximatif de l'uranium (8).

Tous ces résultats témoignent des efforts accomplis en vue d'établir, en micro-analyse des terres rares par luminescence, une technique simple d'application générale et immédiate.

Au cours de nombreux essais sur la photo-luminescence des substances solides, nous avons noté quelques faits qui mènent à instituer un procédé nouveau visant au même but.

#### *Choix d'une substance solide diluante.*

Il s'agit, en premier lieu, d'une classe de composés chimiques qui, parmi les diluants connus, paraissent être ici les mieux appropriés : ce sont les tungstates et molybdates normaux, eux-mêmes luminescents à l'état très pur, tungstates et molybdates alcalino-terreux, de zinc, de cadmium, de plomb ; plus particulièrement, *le tungstate de calcium*.

a) *Luminescence du tungstate de calcium pur.* — Ce corps, cristallisé à *haute température*, a une émission bleue actinique, dont le spectre est formé par une large bande diffuse occupant toute la région visible, avec fort maximum vers  $\lambda = 4358 \text{ \AA}$  (*fig. 1*, spectre A). A intensité d'excitation et à température constantes, cette émission est d'autant plus vive et instantanée que le composé est plus pur.

(4) G. URBAIN, *Loc. cit.*

(5) H. GOBRECHT et R. TOMASCHER, *Ann. Physik.*, 1937, 29, 324.

(6) M. HAITINGER, *Akad. Wiss. Wien. Math. Naturw. Klasse Abt IIa*, 1933, 142, 339.

(7) A. KOHLER et H. HABERLANDT, *Chemie des Erden*, 1934, 9, 88.

(8) F. HERNEGGER, *Mitteil. d. Inst. f. Radiumforschung Nr. 301 a*, *Wiener Anzeiger*, 1933, Nr. 2. — F. HERNEGGER et B. KARLIK, *Wiener Ber. Abt IIa*, 1934, 144, 217.

Le fait est souvent interprété comme un phénomène de fluorescence du corps bien cristallisé  $WO_4Ca$  (9). Il est vérifié avec les autres diluants cités plus haut et incite à ranger toutes ces substances parmi les composés inorganiques fluorescents à l'état pur, tels que les sels d'uranyle et le platino-cyanure de baryum.

b) *Luminescence du tungstate de calcium impur. Application à l'analyse.* — La présence reconnue de certaines impuretés (éléments communs ou éléments de terres rares) dans ce composé fait apparaître sa qualité de *diluant*. C'est ainsi que l'addition, par diffusion thermique, des oxydes de bismuth, de manganèse, de plomb, d'arsenic, de cuivre, à la proportion voisine du millième entraîne, dans un effet opposé à celui de la purification chimique, un affaiblissement de l'émission bleue; simultanément se développe une nouvelle émission à persistance sensible (10). Ce dernier fait relève nettement d'un phénomène de « phosphorescence » dû au jeu luminogène des oxydes étrangers au diluant.

L'intensité et la répartition énergétique spectrale de cette phosphorescence sont variables avec les impuretés. Les éléments communs cités plus haut ne se manifestent que par une faible bande spectrale diffuse, peu caractéristique dans le vert, le bleu ou le violet.

Par contre, le cas des éléments de terres rares est beaucoup plus net. Il se signale, à la concentration optimum de l'ordre du centième avec un fort amoindrissement de la bande de fluorescence propre aux tungstates ou aux molybdates, par l'apparition complémentaire et brillante du spectre spécifique de l'élément rare (*fig. 1*, spectres A et C). Ce spectre intéresse généralement le domaine des radiations visibles de grandes longueurs d'onde, sauf pour le gadolinium (ultra-violet), le néodyme (infra-rouge).

L'aptitude toute particulière du tungstate de calcium ou du molybdate de calcium à favoriser l'activité du samarium, a été signalée et mise à profit dans la détection directe de cet élément rare (11). Plus généralement, la haute efficacité des tungstates ou molybdates comme diluants des terres rares en concentration optimum, fut récemment mise en évidence, puis appliquée à la production pratique de lumière sensiblement blanche (12).

Cette même circonstance doit aussi permettre de saisir par spectrographie l'effet de faibles traces de ces phosphorogènes rares.

(9) Principalement E. TIEDE et F. RIEMER, Diss. Berlin, 1920, D. R. P. 353.075. — E. TIEDE et A. SCHLERDE, *Ber.*, 1923, 29, 304. Préparation du composé très pur, A. SCHLGMER, *J. prakt. Chem.*, N. F. 1932, 133, 54. — Il est possible que la luminescence bleue du tungstate de calcium très pur ne relève pas uniquement d'un mécanisme de « fluorescence » et qu'à cette dernière une partie « phosphorescente » soit superposée. E. TIEDE et A. SCHLERDE signalent, en effet, une nette persistance de l'émission lumineuse à  $-100^{\circ}C$ .

(10) RIEMER, *Loc. cit.*

(11) G. URBAIN, *Loc. cit.* — BRUNNINGHAUS, Thèse, Paris, 1910. — DE RHODEN, *Ann. Chim. Phys.*, 1915, 3, 388. — E. IWASE, *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research Tokyo*, 1938, 34, 487.

(12) M. SERVIGNE, *C. R.*, 1935; 200, 2015, 1936, 203, 1247. — G. CLAUDE, *C. R.*, 1936, 203, 1203.

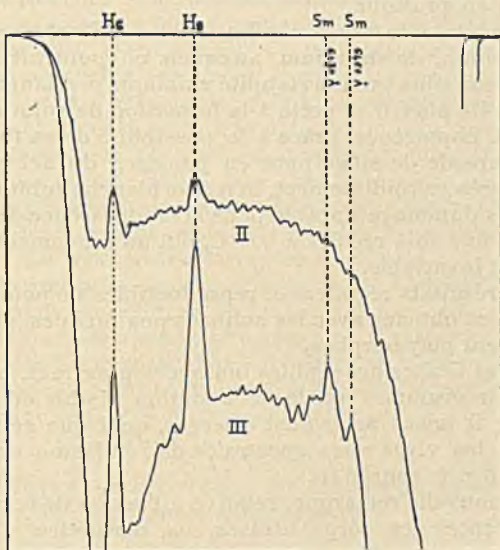
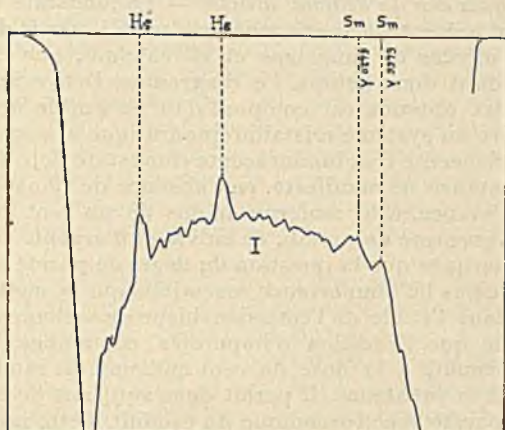


Spectre A.  
(Tungstate de calcium  
à 15° C).

Spectre B.  
(Tungstate de calcium  
à 120° C).



Spectre C.  
(Tungstate de calcium  
+ 20/0 Sm) t = 15° C.



Enregistrements micro-photométriques de spectres de luminescence (1) :

Courbe I : Tungstate de calcium +  $10^{-8}$  Sm (t = 15° C).

Courbe II : Tungstate de calcium +  $10^{-7}$  Sm (t = 15° C).

Courbe III : Tungstate de calcium +  $10^{-7}$  Sm (t = 90° C).

Fig. 1.

(1) Ces enregistrements ont été exécutés au Laboratoire de M. E. Vassy (Laboratoire d'Enseignement de Physique. Sorbonne).

On constate effectivement, à la température ordinaire, par excitation en lumière ultra-violette ( $\lambda = 2537 \text{ \AA}$ ), la présence nette des bandes étroites principales de chacun des éléments suivants : praséoyme, néodyme, samarium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, erbium, thullium, ajoutés au diluant chimiquement pur dans une proportion de l'ordre du cent-millième (fig. 1, courbe 1). Le lanthane, le cérium ne sont pas apparents dans les mêmes conditions.

c) *Remarques sur le diluant utilisé.* — Le tungstate de calcium qui sert aux présentes expériences est formé à partir du mélange intime des oxydes de tungstène et de calcium, par chauffage à  $1400^{\circ} \text{ C}$  pendant deux heures. Le diagramme Debye-Scherrer des micro-cristaux obtenus est composé d'un ensemble de raies très nettes, propre au système cristallin quadratique et superposable à celui d'une Scheelite très lumineuse (tungstate de calcium naturel). La substance ne manifeste, en l'absence de phosphorogènes, aucune persistance. Elle renferme moins de un cent millième de fer ; elle est exempte de plomb, de cuivre et d'argent.

Il faut remarquer que la question du degré de pureté requis pour le diluant n'a pas ici l'importance essentielle qui la mettait au premier plan dans l'étude de l'émission bleue de « fluorescence ». Il arrive même que l'addition d'impuretés communes, telles que l'oxyde de bismuth à la dose du cent millième, ne modifie pas la sensibilité de la substance. Il paraît donc suffisant de s'arrêter au stade de la pureté spectroscopique du produit. Cette remarque est intéressante en pratique.

Un tel tungstate de calcium offre sur les sulfures sensibles de zinc, de calcium, de strontium, auxquels on pourrait ici penser, l'avantage de sa plus grande stabilité chimique pendant les longues irradiations. De plus, il se prête à la formation de solutions solides parfaitement homogènes, grâce à la possibilité de sa fusion totale dans une capsule de silice pure en présence du sel phosphorogène (13). Après refroidissement, la masse blanche subit un broyage très fin, sans dommage durable pour la luminescence des cristaux, car ceux-ci, une fois recuits à  $700^{\circ} \text{ C}$ , ont un rendement lumineux maximum et invariable.

Tous ces résultats réguliers et reproductibles ne pourraient être aussi aisément obtenus avec les sulfures peu fusibles, photo-sensibles et souvent polymorphes.

Au delà des limites accessibles indiquées plus haut, on constate sur les spectrogrammes que le fond continu visible dû au diluant devient uni ; il laisse seulement émerger, quel que soit l'élément rare ajouté, les vives raies spectrales de l'émission de la source excitatrice (fig. 1, courbe II).

Mais une nouvelle remarque, relative à l'action de la chaleur sur la luminescence des corps utilisés, va permettre d'affiner la méthode.

(13) Les traces de silice dont les vapeurs viennent se condenser dans la masse en fusion pendant le chauffage, n'ont ensuite aucune influence sur la luminescence de la solution solide.



*Comportement thermique des émissions du tungstate normal de calcium.*

On peut faire à ce sujet une expérience simple (14) : on sait qu'un échantillon de tungstate de calcium samarifère au millième répond à la raie  $\lambda = 2537 \text{ \AA}$  par une émission visible, où les radiations rouges et bleues de phosphorescence et de fluorescence se trouvent mélangées en une lumière résultante de couleur *mauve* ; il suffit alors de chauffer progressivement la substance luminescente jusque vers la température de  $90^\circ \text{ C}$  pour observer un virage net de la nuance primitive au *rouge*. Cette apparence montre, d'une part, la grande sensibilité de l'émission bleue, qui, par élévation même ménagée de la température, s'éteint progressivement ; elle indique, d'autre part, la stabilité des centres luminogènes samariés dont l'émission rouge orangé subsiste encore à la fin de l'expérience.

Cette dernière propriété est commune à toutes les solutions solides d'éléments rares dans les tungstates ou molybdates précités, même impurs.

L'observation spectrographique du phénomène (*fig. 1* spectres A et B) permet de préciser que l'affaiblissement de l'intensité du spectre d'émission du diluant est surtout marqué vers ses deux extrémités. Ainsi se trouve en particulier dégagée la région intéressante, entre  $\lambda = 7000 \text{ \AA}$  et  $\lambda = 5000 \text{ \AA}$ , où pourront maintenant apparaître *plus visiblement qu'à froid* les bandes thermostables des phosphorogènes extrêmement raréfiés.

La température nécessaire à la disparition complète du fond continu spectral serait d'environ  $150^\circ \text{ C}$  ; mais cette trop forte élévation de température affecte également, jusqu'à les supprimer, les émissions des éléments rares en très faible concentration. Il est probable qu'en ce point la profonde déformation du réseau cristallin du diluant n'est plus compatible avec le jeu émissif de tous les centres luminescents. Déjà, par chauffage plus ménagé, l'effet connu d'élargissement des faibles bandes spectrales étudiées et de leur léger déplacement vers les grandes longueurs d'onde est observable. La température acceptée sera celle qui permet d'arriver jusqu'à un affaiblissement notable de l'intensité du spectre continu et pour laquelle, cependant, les déformations des bandes intéressantes ne sont pas encore gênantes. C'est vers  $90^\circ \text{ C}$  que ces conditions sont réalisées (*fig. 1*, courbes II et III). Cette dernière remarque est mise à profit, grâce à l'emploi complémentaire des dispositifs qui vont être maintenant décrits.

*Dispositifs pour l'excitation et l'examen des émissions de photo-luminescence.*

Si l'excitation cathodique est capable de fournir des spectres d'émission souvent plus complets, plus brillants et plus purs que l'excitation par la lumière ultra-violette, celle-ci a sur la première

(14) C.R., 1936, 203, 1247.

l'avantage d'une mise en œuvre simple. Le premier dispositif d'étude de photo-luminescence que nous utilisons (*fig. II*) constitue un moyen général d'examen (15), applicable à tous les composés solides luminescents ; il est facilement transposable à l'étude des liquides.

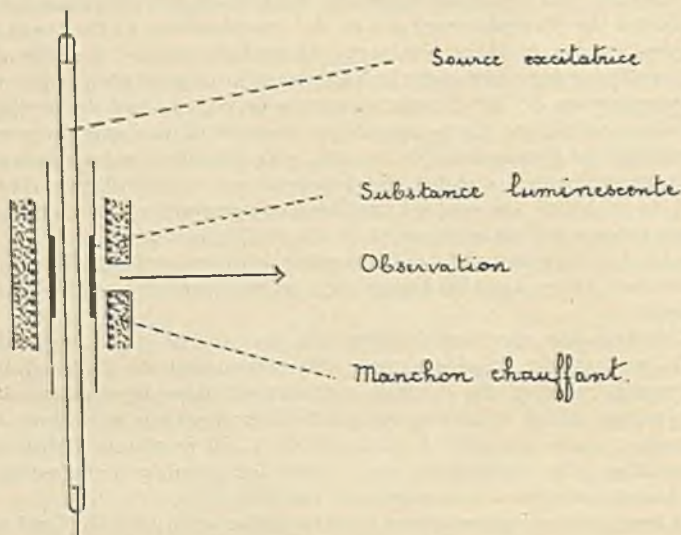


Fig. II

*Premier dispositif.* — La source de rayonnement excitateur est l'ampoule à décharges centrale. Son enveloppe, en quartz fondu d'un diamètre extérieur de 7 mm., est très mince (épaisseur de 0,5 mm.) et par conséquent peu absorbante des rayons ultra-violet de courte longueur d'onde. Elle est remplie de gaz argon sous la pression de 8 mm. de mercure et de vapeur saturante de mercure. Dans ces conditions, à faible intensité d'alimentation (10 mA en courant alternatif), une ampoule de 30 cm. de longueur consomme 5 watts. Elle fonctionne en régime luminescent, la colonne positive du mélange gazeux électriquement excité occupant toute sa longueur ; la répartition énergétique spectrale de son émission est celle de l'arc à mercure.

L'énergie de la partie ultra-violet du rayonnement représente environ 65 0/0 de l'énergie totale dissipée dans le tube, et se trouve répartie dans un large domaine, jusque vers  $\lambda = 2000 \text{ \AA}$  ; elle est particulièrement concentrée aux raies de résonance du mercure

(15) Application à l'examen des minéraux : M. SERVIGNÉ, *Bull. Soc. de Minéralogie* 1939, 52 (sous presse).

$\lambda = 3650 \text{ \AA}$  et  $\lambda = 2537 \text{ \AA}$  ; les tungstates sont très sensibles à cette dernière radiation.

Le rayonnement visible, de faible intensité, a un spectre formé des raies espacées propres au mercure : ce spectre est totalement privé de fond continu. On peut donc admettre, même pour des poses photographiques prolongées, l'émission *intégrale* de cette source de radiations ultra-violettes *étendues* ; il n'est pas ici nécessaire d'avoir recours aux filtres habituels, qui absorbent les trop gênantes émissions visibles et infra-rouges des lampes à vapeur de mercure pur.

La forme très allongée de l'ampoule se prête à la disposition de la figure II. Le corps solide étudié est réparti, à l'état microcristallin et en couche très mince, sur un manchon en verre Pyrex ou en quartz. C'est ainsi que l'ensemble : source et substance excitée, se trouve groupé en un espace minimum qui assure au procédé un haut rendement.

Enfin une résistance extérieure de chauffage électrique permet, s'il est utile, de porter la température de la substance photoluminescente jusqu'à  $120^\circ \text{ C}$ .

*Deuxième dispositif.* — L'avantage du mode précédent d'observation se trouve encore accru, dans le cas de corps chimiquement très stables, si l'on dispose le revêtement de la substance étudiée, non plus à l'extérieur, mais à l'intérieur de l'ampoule à décharges (fig. III) (16). La paroi de cette nouvelle ampoule est en verre

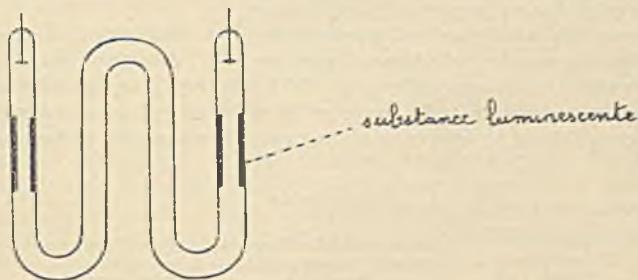


Fig III

Pyrex lorsqu'on se limite à l'examen des émissions visibles, très proches ultra-violettes ou proches infra-rouges. Les autres caractéristiques de l'ampoule peuvent être prises identiques à celles de la précédente. Nous adoptons cependant un tube de diamètre supérieur (8 mm.), le gaz (argon, mercure) se trouvant encore excité

(16) M. SERVIGNE, *C. R.*, 1937, 204, 868.

en régime luminescent. Il a été démontré qu'on réalise ainsi une *photo-excitation* (17) qui mène à un rendement lumineux très élevé, en l'absence totale d'écran solide entre la colonne gazeuse et le corps luminescent.

La température du tube, support de la substance, peut être aisément réglée jusqu'à 150° C, sans manchon chauffant supplémentaire, par le choix de la densité du courant admis dans l'ampoule.

Il faut ajouter qu'un obstacle sérieux à la diffusion de ce second dispositif dans tous les Laboratoires est sa réalisation pratique, qui relève d'un domaine délicat de la technique. Sa mise en œuvre s'est trouvée cependant justifiée dans la recherche de certains résultats très fins.

Les deux dispositifs généraux précédents sont adaptés à l'examen à 90° C du tungstate de calcium renfermant des traces de terres rares. Pour fixer les émissions ainsi obtenues, nous utilisons un spectrographe très lumineux ouvert à  $f/4$  et peu dispersif (132 Å par mm. vers  $\lambda = 5600$  Å), à équipage de flint ou à équipage de quartz.

On peut opérer la photographie des spectres dans le visible sur les plaques de la maison Ilford, marque Astra III, à grain très fin et à courbe de sensibilité régulière. La durée des poses n'excède généralement pas une demi-heure. Dans le cas fréquent où l'émission spectrale principale est localisée dans la région des longueurs d'onde supérieures à  $\lambda = 5500$  Å, on dispose contre la fente du spectrographe un filtre rouge à la gélatine, afin d'éviter dans les autres régions les surexpositions gênantes.

Le cas du néodyme est particulier. Les émissions nettement caractéristiques de cet élément sont en effet, dans nos conditions, situées vers l'infra-rouge à  $\gamma = 10.800$  Å (18). Les plaques employées étaient de la maison Agfa, marque Infrarot 1050, la durée des poses photographiques se trouvant alors prolongée jusqu'à 48 heures.

### Résultats :

Elément (19)	Concentration limite accessible à 90° C dans le tungstate de calcium (en g. par gramme du diluant)	Quantité absolue limite mise en évidence (en g.)
Praséodyme ....	$5 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-10}$
Néodyme .....	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$
Samarium .....	$10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-11}$
Europium.....	$5 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-10}$
Gadolinium.....	$10^{-5}$	$10^{-6}$
Terbium.....	$5 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-9}$
Dysprosium ....	$5 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-9}$
Erbium.....	$10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-9}$
Thullium.....	$10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-9}$

(17) C. R., 1936, 203, 581.

(18) M. SERVIGNE, C. R., 1939, 209, 210.

(19) Les terres rares utilisées dans les présentes expériences proviennent de la collection du Professeur Georges Urbain, à qui je dois cette générosité.

Les oxydes d'ytterbium et de lutécium nous ont fait défaut et n'ont pu figurer dans les résultats.

Les limites des faibles concentrations encore accessibles sont notées dans la première colonne du Tableau.

Les données de la deuxième colonne lixent les micro-quantités limites absolues de terres rares décelables ; elles sont atteintes grâce à la possibilité offerte par les dispositifs précédents de n'occuper, si nécessaire, qu'une minime quantité de matière émissive, convenablement répartie vis-à-vis de la fenêtre d'observation. Cette quantité peut être réduite à 0,5 mg., sauf pour le néodyme et le gadolinium. Dans ce cas extrême, la durée de la pose spectrographique qui permet de vérifier les données de la colonne I doit être prolongée à une heure.

Mais le cas d'application pratique de ces essais est souvent celui de *mélanges* d'éléments rares phosphorogènes. A cet égard, il a été constaté que la méthode peut aussi clairement rendre compte de l'existence de praséodyme ou de samarium à la concentration de  $5 \cdot 10^{-7}$ , en présence d'une quantité mille fois plus forte de lanthane inapparent. De plus, dans une fraction de terbium assez pur, un millième de dysprosium peut être mis en évidence. Nous notons enfin que, dans le cas d'un mélange plus complexe de plusieurs terres rares renfermées en *très faible concentration dans le tungstate de calcium*, l'émission encore visible de chacun des phosphorogènes à la dose du cent millième ne paraît pas être influencée par le phénomène d'interaction connu par ailleurs.

Tous ces résultats ont permis d'envisager une application de la présente méthode au contrôle de la séparation des éléments rares par fractionnement de leurs mélanges naturels. C'est ainsi que la purification industrielle d'un oxalate de lanthane, celles d'un oxalate de samarium et d'un oxalate de praséodyme, ont pu être suivies jusqu'à un stade avancé, où la concentration des éléments voisins, présents et décelables, était certainement inférieure au dix-millième (20).

Dans le même ordre d'applications, signalons encore l'avantage qu'offre pour la recherche de nombreuses terres rares dans une solution liquide très diluée, l'emploi préalable d'un sel *entraîneur* de lanthane ; on sait en effet que l'oxyde de cet élément sera ensuite inapparent et neutre à côté des phosphorogènes entraînés, lorsqu'on procèdera à l'examen de luminescence.

#### *Application au micro-dosage.*

Dans l'étude des émissions de luminescence, comme en colorimétrie, les évaluations quantitatives sont faites en comparant dans des conditions invariables, l'émission du corps étudié avec celles d'une série de substances synthétiques étalons.

Pour obtenir dans de telles mesures une bonne précision, un des facteurs les plus importants et les plus difficiles à réaliser est la *stabilité de l'émission* ; celle-ci tient, d'une part, à la stabilité de l'excitation, et, d'autre part, à la stabilité chimique de la substance émissive.

(20) Ces essais ont été réalisés avec le concours de la Société des Terres Rares.

L'ensemble des dispositions décrites plus haut offre ici des conditions favorables.

C'est ainsi que, en collaboration avec M. E. Vassy (21), nous avons établi une méthode précise de micro-dosage, applicable aux éléments de terres rares du tableau. Un essai détaillé a été exécuté avec l'oxyde de samarium pur.

Le dispositif employé est celui de l'ampoule à décharges unique, alimentée par un courant maintenu constant.

Les échantillons à comparer, divisés en grains de taille uniforme, peuvent être répartis en quantités égales sur des surfaces cylindriques égales, le long de branches indépendantes et suffisamment espacées du tube de verre Pyrex. La température uniforme de régime est de 80° C.

Les échantillons sont d'abord constitués par le diluant unique *tungstate de calcium* renfermant à l'état de solution solide homogène le phosphorogène en concentrations connues, depuis le millième jusqu'au millionième. L'application des méthodes habituelles de photométrie photographique mène alors au résultat suivant :

*L'intensité de la bande rouge à  $\lambda = 6357 \text{ \AA}$  du samarium, compte tenu de la faible intensité du fond continu superposé, est proportionnelle à la concentration de l'élément rare actif, lorsque cette concentration est inférieure au dix-millième et prise, en particulier, entre le dix-millième et le cent-millième.*

De ce fait découle directement le micro-dosage de l'oxyde de samarium et des autres terres rares. Il suffit, pour sa mise en œuvre, que l'un des manchons photométrés soit constitué par la substance diluante renfermant le phosphorogène à doser dans les limites de concentration voulues. La précision obtenue dans les mesures est de l'ordre de 5 0/0.

### Résumé.

Grâce aux propriétés de photo-luminescence du tungstate de calcium en tant que diluant des éléments rares, et par l'emploi des dispositifs décrits, il est possible de faire la micro-recherche de la plupart des terres rares jusqu'à des quantités absolues de l'ordre de  $10^{-10}$  g. Le micro-dosage est pratiqué dans des conditions semblables.

Ces conclusions sont applicables au cas de quelques mélanges d'oxydes rares.

Tous ces résultats précisent et étendent, dans un sens surtout pratique, une des plus intéressantes applications chimiques du phénomène de luminescence.

(Laboratoire de Recherches Physico-chimiques.  
Institut National Agronomique.)

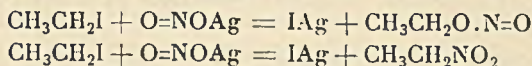
(21) M. SERVIGNE et E. VASSY, C. R., 1937, 204, 1566.

**N° 9. — Préparation des carbures aliphatiques nitrés ;  
par H. CERF DE MAUNY.**

(13.6.1939.)

**HISTORIQUE.**

Pour la préparation des divers carbures aliphatiques nitrés, les chercheurs (1) ont le plus souvent fait réagir les alcoylhalogènes avec un nitrite métallique (nitrite d'argent en général).

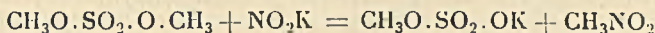


Ces travaux ont été repris méthodiquement en 1929 par Reynolds et Adkin (2). Le rendement est voisin du maximum (77 0/0) pour le butane normal et diminue pour les chaînes ramifiées et les homologues supérieurs (30 0/0 pour le C<sub>8</sub> linéaire). Cette méthode donne un mélange de nitrites, de dérivés nitrés qu'il faut purifier par distillation. Les préparations de Kaufler et Pomeranz (3), de Schriener et Young (4) ont pour but d'établir le mécanisme de la réaction, des formes aci, des pouvoirs rotatoires à déterminer pour les molécules et les sels de Na correspondants.

Ray et Neogi (5) et Panchanon et Neogi (6) ont fait réagir les sels alcalins des acides alcoylsulfuriques avec un nitrite alcalin (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O-SO<sub>2</sub>-OK par exemple) et ont obtenu également par cette méthode un mélange de nitrites et de corps nitrés.

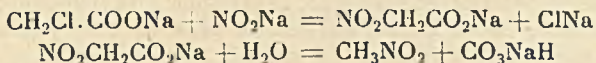
Je voudrais ne pas m'étendre sur la nitration directe des carbures, que j'ai moi-même pratiquée et qui donne un mélange de tous les composés nitrés.

Walden et Pomeranz (3) et Kaufler et Pomeranz ont préparé le nitrométhane par action du sulfate diméthylque sur le nitrite de potassium :



avec un rendement de 50 0/0, mais n'ont pas pu l'appliquer aux termes supérieurs.

La méthode courante de préparation du nitrométhane (rendement 57 0/0) a été mise au point dans les Organics synthèses; elle est basée principalement sur les travaux de Wilhelm Steinkopf, Georg Kirchhoff, Auger et Wahl (8). C'est la réaction entre les solutions aqueuses de nitrite de sodium et d'un sel de sodium d'un acide organique monohalogéné en  $\alpha$ . Par exemple :

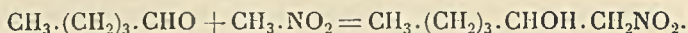


Malheureusement les rendements diminuent à mesure que la chaîne s'allonge et l'exécution de la réaction est fortement entravée par la production des mousses dès que l'on dépasse C<sub>6</sub>. C'est pour-

quoi M. Auger, après avoir réussi avec l'acide  $\alpha$  bromoheptylique, avait échoué avec le palmitique. Quelques modifications de détail, nous ont permis d'obtenir par la méthode de M. Auger du nitro-octane avec un rendement de 21 0/0 à partir de l'acide  $\alpha$  bromopé-largonique. Ce nitro-octane nous avait servi dans les condensations des carbures aliphatiques nitrés avec les aldéhydes et les amines (9). C'est d'ailleurs pour généraliser ces recherches que nous nous sommes attaché à la séparation de ces carbures mono-nitrés avec un bon rendement.

Cette méthode de préparation des carbures aliphatiques nitrés en I donne de très bons résultats : produits purs sans isomères, pour les premiers termes.

C'est pourquoi nous avons pensé former les termes supérieurs par synthèse en condensant un des premiers termes avec un aldéhyde aliphatique de façon à obtenir un nitro-alcool ; on introduit ainsi un groupement nitré à la place que l'on désire dans la molécule aliphatique ; par élimination d'une molécule d'eau, on a un composé nitroéthylénique ; par hydrogénation de sa double liaison seule, on obtient le dérivé mononitré du carbure aliphatique saturé. Voici comme exemple de cette méthode synthétique :



Cette réaction est bien connue ; elle a été décrite par Henry (10) et Bouveault et Wahl (11) et par Erich Schmidt et Rudolf Wildenkorf (12). Henry utilisait les carbonates et bicarbonates alcalins comme agent de condensation, ce qui est parfait pour les premiers termes. Bouveault et Wahl (11) ont condensé l'aldéhyde valériannique et le nitrométhane avec une solution aqueuse de potasse comme agent condensant. Pour condenser l'œnanthol avec le nitrométhane, ils ont employé le sodium en fils, mais n'ont pas indiqué de rendement. Nous avons opéré avec le méthylate de sodium en milieu anhydre. Les rendements sont presque théoriques. Il suffit de purifier le sel de sodium obtenu et de mettre en liberté le nitro-alcool par addition d'un acide organique ; cette purification est commode et nécessaire ; en effet les nitroalcools de poids moléculaire élevé se décomposeraient à la distillation que l'on peut ainsi éviter.

Pour obtenir le dérivé nitroéthylénique, nous avons abandonné la méthode au chlorure de zinc et acide acétique de Bouveault et Wahl ; nous l'avions employée au début de nos recherches ; au fur et à mesure que le nombre d'atomes de C de la chaîne s'accroît, celle-ci devient plus fragile, tend à se rompre ; de plus il faut, avant de distiller le produit éthylénique, l'entraîner à la vapeur d'eau, pour le séparer de  $\text{Cl}_2\text{Zn}$ , ce qui est de plus en plus pénible, et devient complètement impossible quand on dépasse  $\text{C}_{10}$ . Nous n'avons utilisé que l'anhydride acétique pour les termes supérieurs. Par cette méthode nous avons préparé le nitro-octylène et le nitro-tredécylène que nous avons hydrogénés ensuite ; voici le compte rendu de ces expériences :



*Condensation de l'œnanthol avec le nitrométhane.*

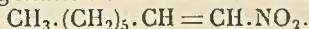
Nous avons pris une molécule + 10 0/0 d'œnanthol pur que nous avons additionné d'une molécule de nitrométhane, et de 750 cm.<sup>3</sup> d'alcool méthylique contenant en solution quelques pastilles de potasse caustique pure. Nous avons porté cette solution à 70° pendant 5 minutes, et avons laissé en contact 24 heures. Ensuite au cours d'une très vive agitation, on ajoute 23 g. de Na dissous dans 400 cm.<sup>3</sup> d'alcool méthylique. On laisse reposer 1 heure; on essore et on lave à l'alcool méthylique le sel de sodium précipité. On le sèche dans le vide sulfurique.

Le nitrooctanol est obtenu libre par action en solution étherée de l'acide salicylique sur le sel sodé; l'éther traité au bicarbonate pour enlever les dernières traces d'acide salicylique libre, est séché et chassé. On a le nitrooctanol pur distillant intégralement à 135° sous 10 mm. Rendement : 95 0/0. Liquide jaunâtre.

*Déshydratation du nitro-1-octanol-2.*

La méthode au chlorure de zinc et à l'acide acétique ne nous a donné qu'un rendement de 50 0/0 en nitrooctylène, tant à cause de la difficulté d'entraînement à la vapeur d'eau qu'à cause de la résinification du produit au cours de la distillation.

Nous avons alors fait agir une molécule d'anhydride acétique sur une molécule de nitrooctanol en chauffant ce mélange pendant 8 heures au bain-marie bouillant puis à la fin pendant 15 minutes à 120°. Après dilution du mélange dans l'eau, extraction à l'éther, lavage de la solution étherée au bicarbonate de sodium, son séchage, et chasse de l'éther, on a un résidu peu coloré distillant à 118° sous 10 mm. et représentant le nitrooctylène avec un rendement de 80 0/0. Le corps est jaune très pâle, et a une odeur assez piquante.

*Hydrogénation sélective du nitrooctylène*

4 g. de nitrooctylène pur sont dissous dans l'acétone pur et additionnés d'un peu d'oxyde de platine d'Adams, et soumis à l'absorption d'H avec agitation mécanique sous une pression d'un mètre d'eau environ. Les lectures ont été faites de 5 en 5 minutes.

	Lecture corrigée	Lecture brute	différence
Lecture initiale	1975	1780	
5 minutes			220
5			115
5	en 25 minutes = 570 cm <sup>3</sup>		101
5			88
5	1370	1260	44
12			30

Nous avons ainsi absorbé 570 cm.<sup>3</sup> d'H en 25 minutes. La théorie indiquait 520 cm.<sup>3</sup> + l'H nécessaire à la réduction de l'oxyde de P.

Les 4 g. de produit, l'acétone ayant été séché et chassé avec une colonne, distillent à 129° sous 30 mm. et fournissent 3,2 g. de nitro-

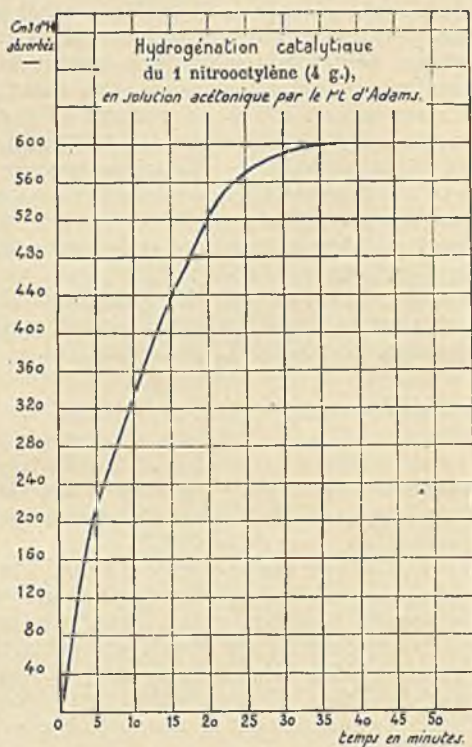


Fig. 1.

octane pur, avec une très légère trace de résine au fond du ballon. Ce nitrooctane pur est un liquide jaune assez visqueux qui cristallise par refroidissement et fond aux environs de + 15°.

#### *Préparation du nitrotredécanol-1.2.*

Nous avons opéré exactement comme pour le nitrooctanol; nous avons simplement remplacé l'œnanthol par de l'aldéhyde laurique Givaudan pur. Le nitrotredécanol n'est pas distillable; la purification de son sel de sodium suffit à avoir un produit très propre. Ce corps fond à 32-33°. Nous n'avons pas pu le faire cristalliser dans un solvant adéquat; il était soluble dans tous ceux que nous possédions.

#### *Déshydratation du nitrotredécanol-1.2.*

Nous avons pris 10 g. de nitroalcool, 27 g. d'acide acétique cristallisable, et 2,7 g. de  $\text{Cl}_2\text{Zn}$  fondu, et nous avons chauffé le tout

8 heures au bain-marie ; la liqueur s'était fortement colorée. Par entraînement à la vapeur d'eau nous n'avons réussi à recueillir que 0,4 g. de corps avec 2 litres d'eau. Nous avons alors abandonné l'entraînement à la vapeur d'eau et précipité le Zn par le polysulfure d'ammonium et l'ammoniaque. Nous avons extrait à l'éther la solution, séché cette solution étherée, puis chassé l'éther ; le résidu brunâtre était indistillable.

Nous avons alors pratiqué la déshydratation par l'anhydride acétique comme pour le nitrooctylène. Nous avons obtenu le nitrotredécylène brut avec un rendement de 80 0/0 ; nous l'avons distillé sous 1,5 mm. de mercure, en le chauffant au bain d'huile à 215°. Il passa régulièrement à 156°, et nous obtînmes le produit pur avec un rendement de 70 0/0.

### *Hydrogénation sélective du nitrotredécylène.*

Nous avons opéré exactement comme pour le nitrooctylène. L'absorption de l'H est un peu plus lente ; voici nos lectures pour 5,2 g. de produit en réaction.

Temps initial	Lecture 1810 cm <sup>3</sup>	Différence
22 minutes		133 cm <sup>3</sup>
6		44
5		44
5		44
5		44
8		88
5		33
3		17
7		44
9		44
7		25
8	1530 cm <sup>3</sup>	11

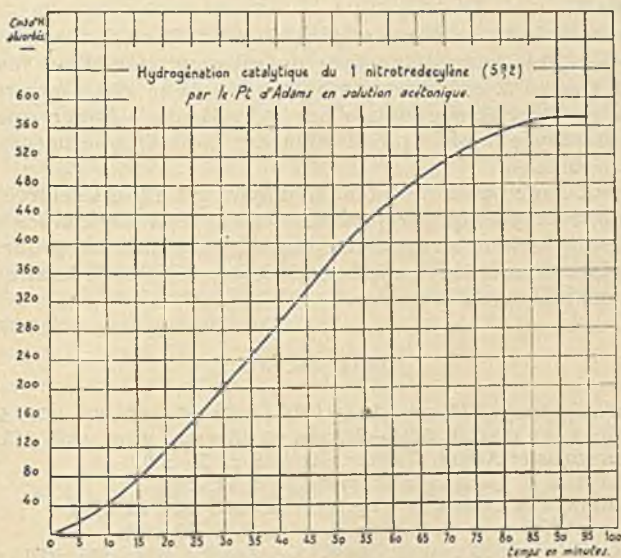


Fig. 2.

En 1 h. 24 minutes (de 17 h. 48 à 19 h. 12) nous avons absorbé sous une pression d'un mètre d'eau environ et avec agitation mécanique constante, à la température de notre laboratoire, 560 cm<sup>3</sup> d'H. La théorie indiquait 520 plus la quantité d'H nécessaire à réduire l'oxyde de Pt.

La solution acétonique de nitrotredécane est séchée sur sulfate de sodium; l'acétone est chassé; le résidu, jaune assez foncé, d'odeur rosée, fond brut à 49°. Nous l'avons fait cristalliser dans l'acétate d'amyle. Il fond alors à 70°. Ce sont des cristaux blancs à odeur un peu grasse de rose rouge. Il est probable que la couleur jaune des composés mononitrés est due à une légère altération lors de la distillation, puisque le nitrométhane est incolore et que le nitrotredécane est incolore.

J'aurai voulu compléter l'illustration de cette méthode de synthèse par la préparation directe du nitroheptadécane en partant du nitrométhane et de l'aldéhyde linéaire en C<sub>16</sub>. Cet aldéhyde existe sur les catalogues des fabricants de produits organiques, mais le produit est un mélange ne correspondant à aucune formule définie.

#### CONCLUSION.

En condensant le nitrométhane avec un aldéhyde aliphatique, on obtient avec un rendement presque quantitatif un alcool nitré qui est facilement déshydraté (rendement 80 0/0 environ). Dans la molécule du composé nitroéthylénique ainsi obtenu, on peut saturer la double liaison par hydrogénation catalytique sélective sans toucher au groupe nitro, avec un rendement quantitatif. Cette série de réactions très faciles à réaliser donne des carbures aliphatiques nitrés en 1.

Pour obtenir les carbures aliphatiques nitrés en 2, il suffit d'employer le nitroéthane à la place du nitrométhane. Pour les composés nitrés en 3, on se servira du nitropropane, etc. Ces premiers termes peuvent être préparés par la méthode d'Auger que nous avons employée pour la préparation du nitrométhane nécessaire à nos expériences.

On peut donc par cette méthode d'hydrogénation sélective d'une chaîne nitroéthylénique préparer facilement tous les composés dans la série aliphatique ou la série cyclique, possédant un groupe NO<sub>2</sub> à une place donnée de la chaîne, même de poids moléculaire élevé, purs sans mélange d'isomères.

#### BIBLIOGRAPHIE.

- (1) Principalement MEYER, *Ann.*, 1874, 171, 1; 1875, 175, 88; 1876, 180, 14; *Ber.*, 1875, 8, 30, 1887, 20, 531. — MEYER et GÜTTING, *Ann.*, 1888, 243, 104.
- (2) REYNOLDS et ADKIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 51, 279.
- (3) KAUFLEER et POMERANZ, *Monatsh.*, 101, 22, 492.
- (4) SCHRINER et YOUNG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1930, 52, 3332.
- (5) RAY et NEOGI *J. Chem. Soc. London*, 1906, 89, 1900.
- (6) PANCHANON et NEOGI, *J. Chem. Soc. London*, 1914, 105, 2371.
- (8) Wilhelm STEINKOPF, *Ber.*, 1908, 41, III, 4467. — Georg KIRCHHOFF,

*Ber.*, 1909, 42, III, 3438. — AUGER, *Bull.*, (3), 23, 333. — WAHL, *Bull.* 1909, (4), 5, 180, etc.

(9) H. CRRF DE MAUNY, *Bull.*, 1937, (5), 4, 1451.

(10) HENRY, *C. R.*, 120, 1268; *C. R.*, 121, 212. — *Bull. Acad. Roy. de Belgique*, 3, 33, 412.

(11) BOUVEAULT et WAHL, *Bull.*, (3), 29, 644.

(12) ERICH SCHMIDT et Rudolf WILDENKORF, *Ber.*, 1919, 52, 380 et *Ber.*, 1922, 55, 316.

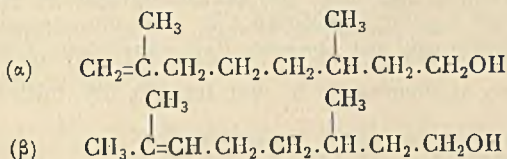
(Travail effectué au Laboratoire des Travaux pratiques de chimie du P. C. B. avec les crédits de la Caisse nationale de la recherche scientifique.)

### N° 10. — Sur le citronnellol lévogyre; par J. DŒUVRE.

(13.6.1939.)

A partir du mélange extrait, par simple saponification, de l'essence de géranium Bourbon et comprenant le *l*-citronnellol et le géranol, il a été possible, sans provoquer d'isomérisation, d'isoler ce premier alcool par la série d'opérations suivante : déshydrogénation catalytique sur le cuivre, séparation des aldéhydes formés, puis réduction, à l'aide d'un alcoolate chloromagnésien, du citronnellal. L'alcool lévogyre obtenu correspond exclusivement à la forme isopropyldénique : le diméthyl-3-7 octène-6 ol, et représente le véritable antipode optique du *d*-citronnellol résultant de la réduction de l'aldéhyde naturel.

Au cours de la dernière décade, la mise en jeu de méthodes chimiques (ozonolyse) et de méthodes physico-chimiques (effet Raman, dispersion rotatoire) a permis d'apporter une notable contribution à la connaissance quelque peu incertaine de la constitution du citronnellol et du rhodinol. Il restait néanmoins à isoler le *l*-citronnellol dont l'obtention à l'état structural unique ne semblait pas avoir été signalée de façon précise : nous avons voulu combler cette lacune en préparant le composé lévogyre, le diméthyl-3.7 octène-6 ol, comprenant seulement le corps de forme isopropyldénique  $\beta$ , à l'exclusion du composé de forme isomérique  $\alpha$  présentant un groupe méthylénique terminal. Nous rappelons d'ailleurs qu'aucune forme active ou inactive de cet isomère  $\alpha$  n'a été séparée, ni même préparée avec une concentration avancée :



Le *l*-citronnellol existe dans les essences de géranium et de rose où il accompagne le géranol ; la séparation de ces deux alcools,

impraticable par distillation fractionnée, se réalise par des voies chimiques consistant dans la plupart des cas à détruire le géraniol : le chlorure de benzoyle (1 à 5), par exemple, employé à cet effet provoque en outre une isomérisation partielle de la forme  $\beta$  du citronnellol en la forme  $\alpha$ . Puisque le milieu acide se montre défavorable pour maintenir le citronnellol sous sa forme primitive  $\beta$ , nous avons été amené à conduire nos essais d'isolement de cet alcool en utilisant un milieu alcalin ou neutre.

Nous avons employé comme matière première l'essence de géranium Bourbon n'ayant subi aucun traitement acide; elle nous a conduit, après saponification et rectification, au produit, désigné dans le commerce sous le nom de rhodinol, qui est un mélange formé principalement de *l*-citronnellol et de géraniol.

Pour essayer d'isoler le citronnellol à partir de ce mélange, nous avons fait appel à l'action réductrice du sodium, dans l'ammoniac liquide, qui réduit le géraniol et laisse intact l'autre alcool; cette méthode, proposée naguère par Chablay (6), ne nous a pas donné de bons résultats; la réduction se montre partielle à chaque opération et tend à s'atténuer, de sorte que l'élimination totale du géraniol apparaît comme devant être très laborieuse si ce n'est impossible.

Devant cet insuccès nous avons adopté une méthode détournée : le mélange citronnellol-géraniol est déshydrogéné catalytiquement sur le cuivre, les aldéhydes formés sont alors séparables par rectification, et la réduction, à l'aide du composé  $C_2H_5OMgCl$ , du citronnellol isolé engendre le *l*-citronnellol. Des expériences antérieures avaient montré qu'une telle déshydrogénation (1 et 2) n'entraîne pas, dans cette série citronnellique, d'isomérisation sensible entre les formes  $\alpha$  et  $\beta$ , et qu'il en est de même dans la réduction (4 et 5) à l'aide d'un alcoolate halogénomagnésien : nous étions autorisé à penser que, malgré ces deux transformations, nous conserverions au citronnellol sa forme primitive.

Le *l*-citronnellol obtenu ne présente qu'une seule double liaison éthylénique, et est par suite dépourvu de géraniol. Sa structure a été déterminée par ozonolyse : la formation d'acétone traduit la présence du groupe isopropylidénique; le dosage du groupement méthylénique terminal (indice de la forme  $\alpha$ ) indique une teneur inférieure à 1 0/0, et même dans le cas de l'allophanate une proportion non décelable. L'alcool isolé correspond, à raison de 99 0/0 au moins, au diméthyl-3.7 octène-6 ol représentant la véritable forme citronnellique  $\beta$ . Le produit que nous avons préparé est assez fortement racémisé; son activité optique — pour la raie jaune,  $[\alpha]_{578}$  est à peine supérieure à 2° — se montre notablement moindre que celle qui est observée ( $[\alpha]_{578}$  supérieur à 4°) dans le

(1) GRIGNARD et DŒUVRE, *C. R.*, 1928, 187, 270, 330; *Bull. Soc. Chim.*, 1929, 45, 809.

(2) DŒUVRE, *Bull. Soc. Chim.*, 1929, 45, 1098.

(3) DŒUVRE, *Les Parfums de France*, 1934, 12, 197.

(4) NAVES, BRUS et ALLARD, *C. R.*, 1935, 200, 1112.

(5) DŒUVRE, *Bull. Soc. Chim.*, 1936, 3, 612.

(6) CHABLAY, *Ann. Chim.*, 1917, 8, 145.

composé dextrogyre provenant de la réduction du *d*-citronnellal de forme essentiellement  $\beta$ , ainsi que dans les mélanges lévogyres des formes  $\alpha$  et  $\beta$  issues du traitement de l'essence de rose par le chlorure de benzoyle.

Nous avons affaire au véritable antipode optique du *d*-citronnellol comme le confirme l'égalité de la dispersion rotatoire. Et si cette égalité persiste en outre dans les mélanges des formes  $\alpha$  et  $\beta$ , cela ne constitue en aucune façon un fait anormal : pour trouver, auprès de deux composés optiquement actifs, une même structure, l'égalité de la dispersion rotatoire est une condition nécessaire mais non suffisante. Il faut remarquer d'ailleurs que dans ces alcools la double liaison, éloignée de l'atome de carbone asymétrique, exerce une action optique très affaiblie, et il s'ensuit une différenciation à peine sensible.

A l'aide de la dispersion rotatoire, Lagneau (7) a tiré, relativement à la structure de ces alcools, un certain nombre de conclusions auxquelles nous ne pouvons souscrire; il n'a pas tenu compte des remarques précédentes, ni pris en considération l'action isomérisante du chlorure de benzoyle : il en a déduit à tort que l'alcool dextrogyre de forme  $\beta$  est l'inverse optique du mélange des formes isomères  $\alpha$  et  $\beta$  provenant de l'essence de rose; d'autre part, nous paraît surprenante son affirmation qui fait de l'alcool,  $C_{10}H_{20}O$ , présent dans l'essence de géranium un alcool différent du citronnellol, ce résultat ne serait-il pas attribuable au fait que l'étude aurait été conduite sur un produit naturel non purifié?

Nous sommes amené à conclure que le *l*-citronnellol contenu dans l'essence de géranium Bourbon — et probablement celui de l'essence de rose — est formé exclusivement par le corps à structure isopropylidénique; existe-t-il en même temps une petite quantité de l'alcool à forme méthylénique? nous ne pouvons répondre d'une façon absolument certaine : les traitements effectués pourraient éventuellement — mais dans une faible mesure — entraîner une modification de structure, et surtout disperser ce dernier isomère peu abondant; d'autre part, l'application directe de l'ozonolyse sur l'alcool non purifié par l'intermédiaire d'un composé cristallisé comporte une petite marge d'incertitude.

#### PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Le rhodinol (8) provenant de l'essence de géranium Bourbon indique :  $E_{b_{12}}$  : 112-113° ; c'est un mélange formé principalement par 50 0/0 de citronnellol et 50 0/0 de géraniol, comme le montre la mesure de l'indice de non saturation, faite par le mélange : bromure + bromate, en milieu acide et en présence de  $CCl_4$ , avec une durée de contact de deux heures (3); il se colore en bleu par le brome chloroformique (9).

(7) LAGNEAU, *C. R.*, 1934, 198, 166 ; *Ann. Fals. et Fraudes*, 1934, 27, 134.

(8) Cet échantillon nous a été obligeamment offert par la maison L. Givaudan et Cie de Paris.

(9) SABETAY, *Ann. Chim. anal.*, 1933, 15, 194.

L'essai d'élimination du géraniol, à l'aide du sodium dans l'ammoniac liquide, a été conduit de la manière suivante : dans 100 cm<sup>3</sup> de NH<sub>3</sub> liquide + 4 g. de Na on ajoute le mélange de 20 g. de rhodinol et de 20 g. d'alcool absolu; après quatre opérations répétées sur le produit récupéré, la teneur en alcool C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O était encore de 25 0/0, et on observait un fort ralentissement de la réduction de sorte que nous n'avons pas poursuivi plus loin.

La déshydrogénation catalytique, selon Bouveault, du mélange géraniol-citronnellol a été réalisée sur le cuivre, à une température de 220°, sous une pression de 30 mm., comme nous l'avions antérieurement fait (10). Par un essai témoin effectué sur du géraniol pur, nous nous sommes assuré qu'il n'y avait pas formation de citronnellal. A partir de 100 g. du mélange géraniol-citronnellol, nous avons obtenu, avec un catalyseur neuf, 30 g. de citronnellal dont l'isolement, par rectification sous pression réduite, devient possible par suite de l'écart de son point d'ébullition par rapport à celui du citral et à ceux des alcools primitifs.

*l-Citronnellal.* — Cet aldéhyde possède une odeur plus douce que celle du composé dextrogyre; il présente les constantes ci-après :

Eb <sub>10</sub> : 86-87° corr.	$d_4^{17} = 0,854$	$n_D^{17} = 1,4461$	$n_D^{17} = 1,4489$	$n_D^{17} = 1,4537$
		C	D	F
R. M. observée.....		48,12	48,39	49,02
R. M. calculée.....		47,67	47,92	48,51
	$[\alpha]_{17}^{278} = -6^{\circ},21$	$[\alpha]_{17}^{246} = -7^{\circ},14$		$[\alpha]_{17}^{426} = -15^{\circ},12$

Cet aldéhyde est assez fortement racémisé : son antipode optique (11) montre  $[\alpha]_{20}^{578} = +13^{\circ},55$ ; et nous indiquons les valeurs trouvées par les rapports de dispersion :

	Aldéhyde lévogyre	Aldéhyde dextrogyre	
		Dœuvre (11)	Naves (4)
$\frac{\alpha^{430}}{\alpha^{540}} \dots$	2,12	2,20	2,15
$\frac{\alpha^{430}}{\alpha^{678}} \dots$	2,44	2,59	2,52

Nous pensons que les écarts observés entre les inverses optiques sont imputables en grande partie au fait que nous n'avons pas purifié le corps lévogyre, à l'aide de SO<sub>3</sub>NaH, afin d'éviter toute isomérisation possible sous l'influence de ce milieu acide : l'indice de carbonyle était satisfaisant et atteignait 96 0/0 par l'emploi du chlorhydrate d'hydroxylamine et du bleu de bromophénol. Il conduit à une dinitro-2.4-phénylhydrazone jaune orangé (dans l'alcool) qui fond à 78-79°, tandis que le même composé cristallisé de l'aldéhyde dextrogyre fond à 78° (12).

Nous avons reconnu antérieurement (10) qu'un tel aldéhyde

(10) GRIGNARD et DŒUVRE, *Bull. Soc. Chim.*, 1929, 45, 821, 1104.

(11) DŒUVRE, *Bull. Soc. Chim.*, 1933, 53, 592.

(12) ALLEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1930, 52, 2958. — BRADY, *J. Chem. Soc.*, 1931, p. 756. — GRUNDMANN, *Ann.*, 1936, 524, 31.



obtenu par déshydrogénation est formé par un corps de forme isopropylidénique, le diméthyl-3.7 octène-6 al, puisque dans sa semicarbazone (F. 80°) le dosage (3) du groupement méthylénique terminal indique une teneur inférieure à 2 0/0.

*l-Citronnellol*. — La réduction de l'aldéhyde citronnellique est faite à l'aide de l'alcoolate  $C_2H_5OMgCl$ , selon Meerwein et Schmidt (13) : à 1/20 de mol.-g. de l'organomagnésien,  $nC_4H_9MgCl$ , on ajoute 50 cm<sup>3</sup> d'alcool absolu, puis, en deux fractions égales à trois heures d'intervalle, le mélange comprenant au total 35 g. de citronnellal et 125 cm<sup>3</sup> d'alcool absolu; à partir de la première addition on chauffe à légère ébullition qui est maintenue pendant 8 heures, tandis qu'on entraîne par un léger courant d'hydrogène sec l'éthanal prenant naissance. A la rectification on recueille du citronnellal non réduit en petite quantité, l'alcool attendu et une notable proportion (16 g.) de produit visqueux,  $Eb_1 > 110^\circ$ ; après plusieurs distillations sous pression réduite, on isole le citronnellol (15 g.) qui se présente comme un liquide d'odeur rosée très agréable, ne recolorant pas le réactif de Schiff donc dépourvu d'aldéhyde et ne donnant pas de coloration bleue avec le brome et le chloroforme.

Le *l-citronnellol* possède les constantes ci-après :

$Eb_{10}$  : 108-109° corr.  $d_4^{18} = 0,839$   $n_C^{18} = 1,4339$   $n_D^{18} = 1,4576$   $n_F^{18} = 1,4635$   
tension superficielle (14),  $\gamma_{17} = 29,2$  dyn./cm. ; d'où parachor observé = 422 ; parachor calculé (incréments de Sugden et OH = 30,4) = 426.

$[\alpha]_{18}^{78} = -2^\circ,15$   $[\alpha]_{18}^{56} = -2^\circ,40$   $[\alpha]_{18}^{66} = -4^\circ,38$

Nous avons résumé dans le tableau ci-après les différentes valeurs des rapports de dispersion rotatoire :

	$\frac{\alpha_{436}}{\alpha_{578}}$	$\frac{\alpha_{436}}{\alpha_{546}}$
<i>l</i> - Citronnellol (ess. de gèranium) .....	2,03	1,82
<i>d</i> - Citronnellol (ess. de citronnelle), Lagneau (7) .....	2,04	1,76
ess. de <i>l</i> - Citronnellol-rhodinol, Lagneau (7)...	2,03	1,78
Mélange d'isomères } résultant de l'action } du chlorure de } benzoyle } gèranium } ess. de } citronnelle }	<i>l</i> - Citronnellol-rhodinol, Dœuvre (3)... <i>l</i> - Citronnellol-rhodinol, Angla (15)... — — — — — Dœuvre (3)... <i>d</i> - Citronnellol-rhodinol, Angla (15)....	2,04 1,96 2,04 2,00

L'examen chimique du *l*-citronnellol a montré : *a*) un indice de non saturation de 101 0/0, à l'aide du mélange bromure + bromate et avec une durée de contact de 45 minutes; *b*) un indice d'hydroxyle de 99,4 0/0 par acétylation. L'obtention du *p*-xényluréthane à l'état cristallisé n'a pas réussi. L'allophanate, au contraire, se prépare aisément, après deux cristallisations dans de la ligroïne,  $Eb.$  : 45-60°, sous forme cristalline fondant à 106-107° corr.; et ce point de fusion ne subit pas de dépression par mélange :

1° Avec l'allophanate (F. 105-106°) du *d*-citronnellol, composé à

(13) MEERWEIN et SCHMIDT, *Ann.*, 1925, 444, 221.

(14) Mesurée par pesée des gouttes et avec le benzène comme corps de référence.

(15) ANGLA, *C. R.*, 1934, 198, 2241.

forme essentiellement  $\beta$  (essai n° 32 de la référence 5), provenant de la réduction du citronnellal.

2° Avec l'allophanate (F. 105-106°) du *l*-rhodinol de Barbier et Bouveault qui est un mélange d'isomères (essai n° 38 de la référence 5).

L'ozonolyse du *l*-citronnellol et celle de l'allophanate conduisent, après hydrolyse et distillation, à de l'acétone qui est mise en évidence par la coloration violette formée par l'action du mélange :  $\text{ClNH}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ , nitroprussiate de sodium (16); et par précipité d'iodoforme engendré par  $\text{NH}_4\text{OH} + \text{iode}$ .

La détermination du groupement méthylénique terminal, c'est-à-dire la proportion de la forme  $\alpha$ , a été faite par ozonolyse (5), en dosant le méthanal formé dans les conditions suivantes : on opère sur une solution d'acétate d'éthyle et d'acide acétique, telle que 1 cm<sup>3</sup> contienne  $1/5 \cdot 10^{-3}$  mol.-g. de la substance étudiée, et on maintient, après la fin du barbotage de l'ozone, en contact pendant 10 minutes; on observe avec l'alcool libre l'apparition d'une coloration violacée dont l'intensité équivaut à la présence de 1 0/0 de méthanal, et avec l'allophanate on ne perçoit aucune coloration.

#### N° 11. — Les indicateurs d'oxydo-réduction en analyse qualitative. Utilisation de la diméthylglyoxime ferreuse; par Gaston CHARLOT.

(15.6.1939.)

La diméthylglyoxime ferreuse est décolorée en milieu ammoniacal par certains oxydants. On peut déceler ainsi le ferricyanure en présence de ferrocyanure, le periodate et l'hypoiodite en présence d'iodate, le persulfate, etc. La limite de sensibilité peut atteindre  $10^{-7}$  à  $10^{-8}$  g. par centimètre cube.

La diméthylglyoxime ferreuse préalablement oxydée est recolorée en milieu ammoniacal par un certain nombre de réducteurs. On peut caractériser ainsi l'hydrosulfite, le sulfure en présence de sulfite et thiosulfate. La réaction peut aussi être utilisée pour rechercher des cations :  $\text{Ce}^{+++}$ ,  $\text{Sn}^{++}$ ,  $\text{VO}^{++}$ .

Ces propriétés sont appliquées au dosage de petites quantités de sulfure et de ferricyanure.

Les propriétés oxydantes ou réductrices des ions peuvent être mises en évidence d'une façon très sensible au moyen d'indicateurs d'oxydo-réduction appropriés. On peut, en employant des indicateurs variés, en agissant sur le  $p_{\text{H}}$  de la solution et aussi en utilisant la formation de complexes, rendre spécifiques les propriétés oxydo-réductrices de certains ions.

(16) ROYBERG, d'après *Bull. Soc. Chim.*, 1910, 8, 211.

*Réactions déjà utilisées* (\*). — De nombreuses réactions utilisées en analyse qualitative emploient des indicateurs d'oxydo-réduction ou des composés colorés qui jouent le même rôle.

La *diphénylamine* est oxydée en donnant une coloration allant du bleu au vert, par de nombreux ions en milieu acide:  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{VO}_3^-$ ,  $\text{MoO}_4^{--}$ ,  $\text{Mn}^{++++}$ ,  $\text{Fe}^{+++}$ , les peroxydes,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{---} + \text{Zn}^{++}$ , etc.

Mêmes résultats avec la *diphénylbenzidine* produit intermédiaire dans l'oxydation de la diphénylamine.

La *benzidine* est oxydée en milieu acétique seulement par certains oxydants énergiques:  $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{---}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{BrO}^-$ ,  $\text{IO}^-$ ,  $\text{Mn}^{++++}$ ,  $\text{Co}^{+++}$ ,  $\text{Ce}^{++++}$ ,  $\text{Tl}^{+++}$ ,  $\text{Bi}^{5+}$ ,  $\text{Pt}^{++++}$ ,  $\text{Os}^{8+}$ ,  $\text{Ir}^{++++}$ ,  $\text{Ag}^{++}$ , etc.

L'*acide phosphomolybdique* est réduit en donnant une coloration bleue par  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{V}^{++++}$ ,  $\text{Sb}^{+++}$ ,  $\text{Sn}^{++}$ , etc. en milieu acide et par  $\text{Ce}^{+++}$  en milieu alcalin.

La *cacothéline* est réduite par  $\text{Su}^{++}$ ,  $\text{Sb}^{++}$ ,  $\text{SO}_3^{--}$ ,  $\text{SO}_3^{--}$ ,  $\text{Fe}^{++} + \text{F}^-$ ,  $\text{V}^{+++}$ , etc.

Le bleu de Prusse, l'iode en présence d'empois d'amidon constituent aussi des indicateurs d'oxydo-réduction.

*Indicateurs récents*. — Nous nous sommes proposé de rechercher d'une façon plus systématique les cas où l'on peut avantageusement utiliser les indicateurs d'oxydo-réduction les plus sensibles l'*o*-phénanthroline ferreuse (1) et la diméthylglyoxime ferreuse (2).

L'*o*-phénanthroline ferreuse vire à  $+ 1,20$  v. pour  $p_{\text{H}}$  0. Dans ces conditions, seulement les oxydants très énergiques  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{Ce}^{++++}$ ,  $\text{Cl}_2$ , l'oxydant en faisant passer la couleur du rouge au bleu pâle. La coloration de la phénanthroline ferreuse est encore sensible pour  $10^{-8}$  g. de fer par centimètre cube; son utilisation pour rechercher  $\text{MnO}_4^-$  et  $\text{Ce}^{++++}$  permettra d'atteindre cette sensibilité. Nous avons indiqué précédemment l'emploi de l'*o*-phénanthroline ferreuse pour la recherche du cérium (3).

Le complexe diméthylglyoxime ferreuse-ammoniacale est utilisable de  $p_{\text{H}}$  6 à  $p_{\text{H}}$  10. Il vire du rouge à l'incolore à  $+ 0,25$  v. La coloration est encore sensible avec  $10^{-7} - 10^{-8}$  g. de fer par centimètre cube. Nous allons étudier dans quels cas on peut l'utiliser avantageusement en analyse qualitative.

### *Préparation des indicateurs.*

1. *Diméthylglyoxime ferreuse ammoniacale* (\*). — Mélanger dans un tube à essais une goutte de solution de sulfate ferreux N/10, une

(\*) Nous ne pouvons ici indiquer la bibliographie concernant ces réactions. Nous renvoyons le lecteur aux deux ouvrages suivants: F. Feigl « Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen » — « Table des réactifs pour l'analyse minérale » de la Commission de l'Union Internationale de Chimie 1938.

(\*) J'ai indiqué (2), d'après Feigl (4), que le composé rouge de diméthylglyoxime ferreuse a une constitution analogue à celle de la diméthylglyoxime de nickel. Il n'en est rien. Le complexe contient, des molécules  $\text{NH}_3$ ; voir Tschugacff (5).

dizaine de gouttes de diméthylglyoxime en solution alcoolique à 1 0/0 et un peu d'ammoniaque. Diluer à 10 cm<sup>3</sup> environ. La solution s'oxyde lentement à l'air.

2. *Diméthylglyoxime ferreuse oxydée.* — Si l'on mélange de la diméthylglyoxime et du fer ferrique, le complexe obtenu est difficilement réductible en milieu ammoniacal à l'état de glyoxime ferreuse rouge. La réduction n'est obtenue qu'avec des réducteurs très énergiques tels les hydrosulfites.

Si, au contraire, on part de la diméthylglyoxime ferreuse et qu'on l'oxyde juste à disparition de la coloration rouge, on obtient un complexe qui ne précipite plus par l'ammoniaque et qui est facilement réductible. Les sulfures très dilués, par exemple, réduisent cet indicateur alors qu'ils n'agissent pas sur la diméthylglyoxime ferrique. On a donc par oxydation de la diméthylglyoxime ferreuse un réactif différent de la diméthylglyoxime ferrique.

Il est remarquable qu'avec l'*o*-phénantroline ferreuse on observe des phénomènes analogues. Blau (6) a montré que l'oxydation de l'*o*-phénantroline ferreuse rouge  $[(C_{12}H_8N_2)_3Fe]^{++}$  donne  $[(C_{12}H_8N_2)_3Fe]^{+++}$  bleu facilement réductible et que si l'on part de phénantroline et de fer ferrique on a un complexe non réductible. Le produit de l'oxydation de la phénanthroline ferreuse a été appelé par Blau *o*-phénanthroline- $\psi$ -ferrique afin de marquer la différence avec la phénanthroline ferrique.

*Préparation du réactif.* — La diméthylglyoxime ferreuse aminée sera oxydée juste à disparition de la couleur rouge soit par le ferricyanure de potassium, soit par un courant d'air, soit simplement en laissant le réactif à l'air. On obtient ainsi une solution brune en milieu concentré. Ce réactif se conserve quelques jours à l'air.

*Recherche des ions.* — Les réactions seront toutes effectuées en milieu ammoniacal. L'addition de soude détruit le complexe coloré, l'acidification le décolore. Pour rester dans les limites du  $p_H$  convenables nous opérerons en milieu tamponné au point de vue du  $p_H$ , en présence d'ammoniaque et de chlorure d'ammonium à molécules égales: 80 cm<sup>3</sup> HONH<sub>2</sub> concentrée pour 50 g. de Cl NH<sub>4</sub> par litre. Ce procédé évitera les neutralisations.

On pourra faire l'essai de la façon suivante. Dans un tube à essais, placer un peu de solution tampon puis goutte à goutte de la diméthylglyoxime ferreuse pour colorer la solution; enfin ajouter goutte à goutte en agitant la solution à examiner. On observe la décoloration en présence de l'un des oxydants indiqués.

Ces réactions étant très sensibles, on peut les utiliser en suivant la technique semi-microchimique.

#### *Anions.*

*Anions oxydants en milieu ammoniacal.* — Les principaux anions oxydants en milieu ammoniacal sont: MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>, ClO<sup>-</sup>, BrO<sup>-</sup>, IO<sup>-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>==</sup>, IO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Fe (CN)<sub>6</sub><sup>==</sup>. Les potentiels normaux correspondants varient de + 0,70 v. à + 0,48 v. Ils décolorent la diméthylglyoxime ferreuse.

$\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{VO}_3^-$ ,  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{AsO}_4^{---}$ ,  $\text{ClO}_4^-$  ne sont pas ou sont peu oxydants en milieu ammoniacal. Ils n'agissent pas sur l'indicateur.

*Permanganates.* — On peut déceler dans  $10 \text{ cm}^3$ , une goutte de  $\text{MnO}_4^-$  N/10.000 soit  $10^{-8}$  g. par centimètre cube. Cette concentration est insuffisante pour que la teinte du permanganate soit perceptible même sous une grande épaisseur. La limite de sensibilité est la même que celle de la diméthylglyoxime ferreuse car la réaction d'oxydation est quantitative.

La limite de sensibilité est la même que celle des réactions les plus sensibles qui servent à déceler  $\text{MnO}_4^-$ , par exemple l'oxydation de la benzidine en milieu acide (7).

*Iode.* — L'iode en milieu alcalin agit comme les hypoiodites ( $\text{I}_2 \rightarrow \text{I}^+ + \text{I}^-$ ). L'iode et les hypoiodites peuvent être décelés par oxydation de la diméthylglyoxime ferreuse jusqu'à la concentration de une goutte N/1.000 dans  $10 \text{ cm}^3$ . Les iodates ne gênent pas. Les periodates donnent la même réaction. L'essai est utile pour la recherche des hypoiodites en présence d'iodates, mais son application est limitée car les hypoiodites sont peu stables.

Parmi les réactions connues, une seule répond au même but : c'est la réaction de coloration de  $(\text{HO})_2\text{Mg}$  par les hypoiodites qui permet de déceler  $5 \cdot 10^{-6}$  g. par centimètre cube (8). Ici on peut déceler  $5 \cdot 10^{-7}$  mais la réaction est moins spécifique.

*Periodates.* — Limite de sensibilité : une goutte N/50 dans  $10 \text{ cm}^3$ . On peut ainsi rechercher les periodates en présence d'iodate, chlorate, bromate.

Pour rechercher  $\text{IO}_4^-$  en présence de  $\text{IO}_3^-$  une seule réaction est décrite (4). Elle consiste à oxyder  $\text{Mn}^{++}$  et à mettre ensuite en évidence le pouvoir oxydant du peroxyde de manganèse au moyen du tétraméthyl-diaminodiphénylméthane, ce qui permet de déceler 0,1 mg. par  $10 \text{ cm}^3$ . Ici même sensibilité et à peu près mêmes ions gênants ; la réaction est cependant plus pratique.

*Ferricyanures.* — Limite de sensibilité ; une goutte de ferricyanure N/1.000 dans  $10 \text{ cm}^3$  de solution soit  $10^{-6}$  g. par centimètre cube. On peut déceler une partie de ferricyanure dans 10.000 de ferrocyanure soit 0,01 0/0. On constate ainsi que les solutions de ferrocyanure contiennent presque toujours du ferricyanure, on peut le réduire très rapidement en tiédissant en présence de poudre de zinc.

A notre connaissance deux réactions sont indiquées pour la recherche du ferricyanure en présence de ferrocyanure. Toutes deux utilisent l'oxydation de composés qui peuvent être considérés comme des indicateurs d'oxydo-réduction : le carmin d'indigo (11) et le chlorhydrate de benzidine (12). Ces réactions sont moins spécifiques que la réaction ci-dessus car on les utilise en milieu acide ; un grand nombre d'ions sont alors oxydants.

*Persulfates.* — Limite de sensibilité : une goutte N/50 par  $10 \text{ cm}^3$  soit  $4 \cdot 10^{-6}$  g. par centimètre cube.

La réaction indiquée par Monnier (13), oxydation de la benzidine acétique, a à peu près la même sensibilité et les mêmes incompa-

tibilités. L'essai au 2-7 diaminofluorène (14) est plus sensible mais le réactif est peu abordable.

*Hypochlorite, hypobromite.* — Ces deux oxydants agissent sur l'ammoniaque et d'ailleurs la réaction n'a pas d'intérêt, car de nombreuses et bonnes réactions sont décrites.

D'autres composés moins oxydants décolorent lentement la glyoxime ferreuse :  $H_2O_2$ ,  $Cr_2O_7^{--}$ .

*Anions réducteurs en milieu alcalin.* — L'indicateur utilisé sera la diméthylglyoxime ferreuse oxydée. On amène la solution vers  $pH$  9 à 10 au moyen de  $HO NH_4 + ClNH_4$ . On y fait tomber quelques gouttes du réactif N/50. La coloration rouge de la diméthylglyoxime ferreuse apparaît en présence des réducteurs suivants : hydrosulfite, sulfure. Les cyanures, iodures, phosphites, hypophosphites, sulfites, thiosulfates, l'aldéhyde formique ne gênent pas dans ces conditions. L'hydrazine et l'hydroxylamine colorent lentement le réactif.

*Hydrosulfites.* — Limite de sensibilité : 0,1 mg. pour 10  $cm^3$  de solution.

Si on part de diméthylglyoxime ferrique, la couleur rouge apparaît encore mais la sensibilité est 10 fois moins grande.

On peut ainsi rechercher les hydrosulfites en présence de sulfites, thiosulfates, et d'aldéhyde formique,

*Sulfures.* — Limite de sensibilité : une goutte N/1.000 dans 10  $cm^3$  soit  $10^{-7}$  g. par centimètre cube. Sulfites et thiosulfates ne gênent pas.

La réaction est 10 fois plus sensible que l'essai au nitroprusiate (15). Seule la réaction avec l'azide de sodium et l'iode (16) est plus sensible ; mais cette dernière est moins spécifique :  $SCN^-$ ,  $S_2O_3$ ,  $SnO_6^{--}$  donnent la même chose.

### Cations.

*Cations oxydants en milieu alcalin.* — Les principaux cations qui oxydent la diméthylglyoxime ferreuse en milieu ammoniacal sont :  $Au^{+++}$  et  $Au^+$ ,  $Pt^{iv}$  et les métaux de la mine du platine à leur valence supérieure,  $Hg^{++}$ ,  $Tl^{+++}$ ,  $Cu^{++} + CN^-$ ,  $Cu^{++}$ ,  $Ag^+$  ces deux derniers plus lentement. Dans la plupart des cas, la réaction avec la glyoxime ferreuse ne présente pas d'avantages sur les méthodes connues.

*Cations réducteurs en milieu alcalin.* — Parmi les ions courants relativement stables à l'air, citons  $Ce^{+++}$ ,  $Sn^{++}$ ,  $VO^{--}$ . Ils recolorent en rose la diméthylglyoxime ferreuse oxydée.  $Fe^{++}$  gêne si le réactif contient un excès de diméthylglyoxime. D'autres ions courants peuvent aussi agir comme réducteurs : ainsi  $Mn^{++}$  en présence de composés qui complexent  $Mn^{3+}$  ou  $Mn^{2+}$  par exemple l'ion tartrique.  $Co^{++}$  peut gêner, particulièrement en présence de composés qui complexent  $Co^{+++}$ , exemple  $CN^-$ .

*Cérium.* — Limite de sensibilité : une goutte de  $Ce^{+++}$  N/500 pour 10  $cm^3$  de solution soit  $5 \cdot 10^{-6}$  g. par centimètre cube. On peut déceler ainsi une partie de  $Ce^{+++}$  en présence de 1.000 parties de  $Ce^{++}$ .

Cette réaction ainsi que celle de  $Ce^{4+}$  avec l'*o*-phénanthroline ferreuse en milieu acide sont plus avantageuses que les méthodes habituelles. La coloration avec l'eau oxygénée (17) est moins sensible et moins spécifique. La réaction avec la quinalizarine (18) est moins spécifique.

*Etain.* —  $Sn^{++}$  réduit aussi le réactif en donnant à forte concentration un précipité de  $(HO)_4Sn$  que l'on peut éviter en ajoutant du pyrophosphate de sodium. Limite de sensibilité: une goutte N/50 dans  $10\text{ cm}^3$  soit  $10^{-5}$  g. par centimètre cube.

La réaction est peu différente de celle de Feigl (19). L'auteur réduit  $Fe^{+++}$  en milieu acide et il met en évidence  $Fe^{++}$  formé au moyen de la diméthylglyoxime en milieu ammoniacal. Mais de nombreux corps sont réducteurs en milieu acide et la réaction est ainsi moins spécifique.

Signalons encore la réaction de réduction de  $Cl_2Hg$  en présence d'aniline (20) qui est moins sensible. La réaction de précipitation par la thionalide (21) est plus sensible mais moins spécifique. Enfin la réaction de réduction du phosphomolybdate (22) et la réduction de la cacothéline (23) ont la même sensibilité mais de nombreux corps réducteurs en milieu acide agissent de même.

*Vanadium.* —  $VO^{++}$  réduit le réactif. Limite de sensibilité  $5 \cdot 10^{-7}$ .

Aucune réaction du vanadium n'atteint cette sensibilité. La réaction à l'eau oxygénée (24) est 100 fois moins sensible et elle est gênée par le cérium (comme ici), mais aussi par  $MoO_4^{--}$ ,  $Cr_2O_7^{--}$ ,  $I^-$ ,  $Br^-$ . La réduction de la cacothéline est moins sensible et moins spécifique (25).

Ephraïm puis Feigl (4) recommandent la réduction de  $Fe^{+++}$  en milieu acide, comme avec  $Sn^{++}$ ;  $Fe^{++}$  est ensuite mis en évidence par la diméthylglyoxime en milieu ammoniacal. La réaction est ici plus spécifique comme nous l'avons indiqué plus haut.

Pour rechercher le vanadium à l'état de  $V^{5+}$ , il est recommandable de suivre le mode opératoire indiqué par Ephraïm (4) qui consiste à chauffer le vanadate avec  $ClH$  concentré pour réduire le vanadium à l'état de  $VO^{++}$ .

### *Colorimétrie des sulfures.*

La réaction décrite pour les sulfures peut être utilisée pour un dosage colorimétrique.

A une goutte de sulfate ferreux N/10, ajouter 10 gouttes de diméthylglyoxime en solution alcoolique saturée. Ajouter  $10\text{ cm}^3$  du mélange tampon  $HONH_4 + ClNH_4$  utilisé précédemment, puis décolorer juste par du ferricyanure environ N/1.000. Diviser la solution exactement en deux, ajouter du benzène dans chaque éprouvette pour former une couche d'environ un centimètre à la surface de liquide afin de le protéger contre l'oxydation par l'air. Ajouter d'une part la solution à analyser, d'autre part une solution étalon de sulfure de sodium N/1.000 contenue dans une microburette jusqu'à égalité de teinte à égalité de volume.

Le dosage est possible pour des teneurs en  $S^{--}$  de 0,1 mg. à 10 mg. par litre à 0,1 mg. près.

Au-dessus de ces teneurs, on peut effectuer le titrage par le ferri-cyanure (26).

*Dosage de petites quantités de ferricyanure.*

Un solution de diméthylglyoxime ferreuse est divisée en deux portions égales que l'on protège de l'oxydation par l'air au moyen d'une couche de benzène. Faire tomber d'une part la solution à titrer jusqu'à décoloration ; d'autre part, effectuer la même opération avec une solution étalon de ferricyanure N/1.000.

On peut ainsi doser le ferricyanure aux concentrations suivantes : 2 à 200 mg. par litre à 1 mg. près. 10.000 parties de ferrocyanure pour une de ferricyanure ne gênent pas.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) G. H. WALDEN, L. P. HAMMETT et R. P. CHAPMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1933, 55, 2.649.
- (2) G. CHARLOT, *Bull. Soc. Chim. France*, 1939, 6, 970.
- (3) G. CHARLOT, *Bull. Soc. Chim. France*, 1939, 6, 1126.
- (4) F. FRIGL, « Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen » 1935.
- (5) L. TSCHUGAEFF et B. ORELKIN, *Z. anorg. Chem.*, 1914, 89, 401.
- (6) BLAU, *Monatsh.* 1898, 19, 647.
- (7) R. C. STRATTON, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1932, 4, 2.
- (8) S. AUGUSTI, *Mikrochemie*, 1935, 17, 113. — DENIGÈS, *Précis de Chimie Analytique*,
- (11) I. M. KORENMAN, *Z. anal. Chem.*, 1935, 101, 417.
- (12) CHAMOT et MASON, *Handbook of Chemical Microscopy II*, 1931.
- (13) MONNIER, *Ann. Chim. Anal.*, 1916, 20, 237.
- (14) J. SCHMIDT et W. HINDERER, *Ber.*, 1932, 65, 87.
- (15) H. KRAL, *Z. anal. Chem.*, 1897, 36, 696, voir (4).
- (16) F. RASCHIG, *Ber.*, 1915, 48, 2088. — F. FRIGL, *Z. anal. Chem.*, 1928, 74, 369. — L. METZ *Z. anal. Chem.*, 1929, 76, 347.
- (17) LECOQ DE BOISBAUDRAN, *C. R.*, 1885, 100, 605. — J. LUKAS et A. JILK, *Z. anal. Chem.*, 1929, 76, 340.
- (18) A. KOMAROWSKY et I. M. KORENMAN, *Z. anal. Chem.*, 1933, 94, 247.
- (19) F. FRIGL, *Chem. Z.*, 1919, 43, 861, voir (4).
- (20) A. TANANAEFF, *Z. anorg. Chem.*, 1924, 133, 372.
- (21) R. BERG et W. ROEBLING, *Angew. Chem.*, 1935, 48, 430.
- (22) F. FRIGL et F. NEUBER, *Z. anal. Chem.*, 1923, 62, 369.
- (23) G. GUTZIT, *Helv. Chim. Acta*, 1929, 12, 713. — J. LAIRD NEWELL, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1935, 7, 26.
- (24) G. WERTHER, *J. prakt. Chem.*, 1861, 83, 195. — J. MEYER et A. PAW-LETTA, *Z. anal. Chem.*, 1926, 69, 15.
- (25) F. EPHRAIM, *Helv. Chim. Acta*, 1931, 14, 1266.
- (26) G. CHARLOT, *Bull. Soc. Chim. France*, 1939, 6, 1447.

(Laboratoire de Chimie Analytique de l'École de Physique et de Chimie Industrielles.)



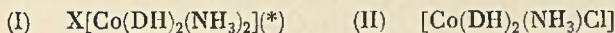
**N° 12. — Sur les sels complexes de cobalt-III avec la diméthylglyoxime ; par A. ABLOV.**

(17.6.1939.)

Dans le présent mémoire l'auteur a étudié l'action de différentes amines, dérivés monosubstitués d'aniline, sur le mélange de chlorure de cobalt et de diméthylglyoxime en présence de l'air. En faisant agir 2 molécules d'amine dans ce mélange, toutes les amines étudiées donnent naissance aux sels non électrolytes du type  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{NR})\text{Cl}]$ .

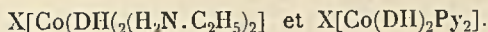
En faisant agir 3 ou plusieurs molécules de base dans le mélange, on obtient des sels électrolytes du type  $\text{Cl}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{NR})_2]$ . La formation de ces deux types de sels a lieu probablement par substitution d'un ou de deux atomes de chlore dans le sel de Feigl  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{DH})\text{Cl}_2]$  qui prend naissance transitoirement dans la solution. Les dérivés monosubstitués d'aniline pour lesquels la constante de dissociation est égale ou plus grande que  $1.10^{-12}$  peuvent se substituer à deux atomes de chlore dans le complexe. Les dérivés avec la constante de dissociation comprise entre  $1.10^{-14}$  et  $1.10^{-12}$  ne peuvent se substituer qu'à un seul atome de chlore. Les amines plus faibles ne peuvent jamais substituer l'atome de chlore dans ce complexe.

Tschugaeff (1) a obtenu en 1905 par action de la diméthylglyoxime sur le chlorure purpuréo-cobaltique des sels du type (I).



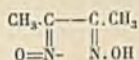
Plus tard (2) en faisant agir la diméthylglyoxime sur le chlorure purpuréo en présence d'acide acétique il a obtenu un autre type de sel (II), non électrolyte.

Dans le mémoire cité (2) cet auteur a décrit une autre méthode générale de préparation des sels de type (I), en faisant passer de l'air dans la solution de chlorure de cobalt et de diméthylglyoxime ajoutée d'une grande quantité d'ammoniaque ou d'amine organique (pyridine, éthylamine). Il a obtenu ainsi des sels



En 1907, Tschugaeff (3) a donné comme méthode générale de préparation de non électrolytes (II), la suivante : on mélange 1 molécule de chlorure de cobalt (resp. bromure, iodure) et 2 molécules de diméthylglyoxime en solution alcoolique avec 2 molécules de pyridine ou d'une autre amine et on fait passer de l'air dans ce mélange. Le non électrolyte se sépare presque quantitativement comme une substance cristalline, de couleur rouge jusqu'à rouge brun, insoluble dans les solvants organiques aussi bien que dans

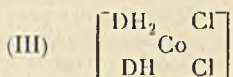
(\*)  $\text{DH}_2$ , signifie la diméthylglyoxime et DH le reste



l'eau. Tschugaëff a montré que ces sels complexes contiennent du cobalt trivalent et sont en plus étroite liaison avec les ammines de cobalt-III.

Feigl et Rubinstein (4) ont obtenu en évaporant une solution alcoolique de chlorure de cobalt et de diméthylglyoxime un sel vert, stable à l'air et auquel ils ont attribué la constitution d'un dérivé cobalteux et dont la formule est  $\text{Co}(\text{DH}_2)_2\text{Cl}_2$ .

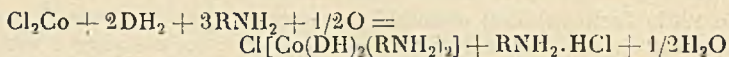
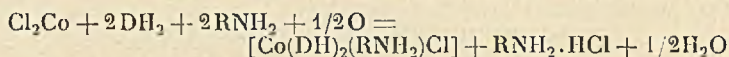
En évaporant une solution de chlorure de cobalt anhydre et de diméthylglyoxime dans l'acétone tout à fait anhydre, Thilo et Heilborn (5) ont obtenu un sel rouge, isomère avec le chlorure vert de Feigl et qui est très instable à l'air. D. Sen et P. Rây (6) et Cambi et Coriselli (7) ont montré que cette isomérisation supposée n'existe pas en réalité. Le chlorure vert de Feigl est un dérivé de cobalt trivalent ayant la constitution (III).



Le chlorure rouge de Thilo contient réellement le cobalt divalent et s'obtient seulement en l'absence de l'air. Cambi a montré que par action de l'ammoniaque en excès sur le bromure vert de Feigl  $[\text{Co}(\text{DH}_2)(\text{DH})\text{Br}_2]$ , ce sel se transforme en bromure de bis-diméthylglyoximo-diammine-cobalt-III,  $\text{Br}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NH}_3)_2]$ , identique au bromure décrit par Tschugaëff, tandis que par action de l'acétate d'ammonium sur le bromure de Feigl, celui-ci se transforme en bromure non électrolyte  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NH}_3)\text{Br}]$ .

Beato et Brugger (8) en 1929 et Nakatsuka et Inuma (9) en 1936 ont obtenu des chlorures de forme  $\text{Cl}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{amine})_2]$  en faisant barboter de l'air dans une dissolution alcoolique de chlorure de cobalt (1 mol.), 2 molécules de diméthylglyoxime et 4 molécules d'amine. Les amines suivantes ont été introduites dans ces complexes : ammoniaque, aniline, *o*-toluidine, *p*-toluidine, *m*-xylylidine et deux naphtylamines.

Les réactions de formation de ces deux séries de sels peuvent être représentées comme suit :



On voit que l'action de deux molécules d'amine sur le mélange d'une molécule de chlorure de cobalt et de deux molécules de diméthylglyoxime doit conduire à la formation du sel non électrolyte, tandis que par l'action de 3 molécules d'amine on aboutit à la formation de chlorure de bis-diméthylglyoximo-diammine-cobalt-III.

Dans le présent mémoire j'ai étudié l'action de différentes amines, dérivés monosubstitués d'aniline, sur le mélange de chlorure de cobalt (1 mol.) et de diméthylglyoxime (2 mol.) en présence de l'air.

TABLEAU \*\*

Constantes de dissociation  $k \cdot 10^{12}$  des amines dans l'eau.

Aniline à 25°... ..	540; 520; 400		<i>m</i> -chloraniline à 10°... ..	6,6
<i>o</i> -toluidine à 25°.....	330; 350; 73		<i>p</i> -chloraniline à 25°....	149; 12
<i>m</i> -toluidine à 25°.....	600; 290	<i>p</i> -bromaniline à 25°....	88	
<i>p</i> -toluidine à 25°.....	1720; 2200; 1130	<i>o</i> -nitraniline à 25°.....	0,01	
<i>o</i> -anisidine à 15°.....	190	<i>m</i> -nitraniline à 25°....	4	
<i>o</i> -chloraniline à 19°....	0,9	<i>p</i> -nitraniline à 25°.....	1	
Ether méthylique de l'acide <i>p</i> -aminobenzoïque à 23°.....			2,4	

En faisant agir 2 molécules d'amine dans ce mélange, toutes les amines mentionnées dans le tableau, sauf l'ortho-nitraniline, donnent naissance aux non électrolytes du type (II).

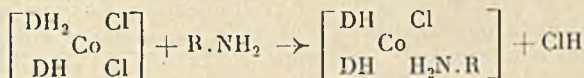
En opérant avec les mêmes proportions de diméthylglyoxime et d'amine dans le mélange de nitrate de cobalt et de bromure de sodium, ou d'iodure (resp. de sulfocyanure) j'ai obtenu les sels non électrolytes, où le chlore est substitué par le brome, l'iode, resp. le reste sulfocyanogène.

En faisant agir 3 ou plusieurs molécules de base dans le mélange, on obtient des sels électrolytes du type (I), mais seulement avec les bases fortes du tableau (aniline, les trois toluidines, ortho-anisidine, para-chloraniline et para-bromaniline). Les bases moins fortes (méta-chloraniline, ortho-chloraniline, méta-nitraniline et *p*-aminobenzoate de méthyle) donnent ces sels électrolytes seulement quand la proportion d'amine dans le mélange est très grande et on ne peut pas obtenir toujours ces sels en état de pureté.

Avec la paranitraniline je n'ai pu préparer que le non électrolyte du type (I). L'ortho-nitraniline — une base très faible — ne peut être introduite dans le complexe. En faisant passer de l'air dans le mélange de cette base, de diméthylglyoxime et de chlorure de cobalt, on voit se déposer le chlorure vert de Feigl, le même corps que l'on obtient en absence d'amine.

En faisant passer de l'air dans le mélange contenant du chlorure de cobalt, de la diméthylglyoxime et de l'amine, j'ai obtenu des sels électrolytes du type (I) sous forme de chlorures. J'ai préparé par double décomposition de ces chlorures avec des sels alcalins les bromures, les iodures et les nitrates correspondants.

La formation des sels électrolytes du type (I) et des sels non électrolytes du type (II) a lieu probablement par substitution d'un ou de deux atomes de chlore dans le sel vert de Feigl, qui prend naissance transitoirement dans la solution pendant l'oxydation:



Cette façon de voir est très probable depuis que Cambi et Coriselli (7) ont obtenu par action de l'ammoniaque sur le bromure de Feigl

(\*\*) Pour la littérature concernant ces constantes de dissociation, voir les mémoires : A. ABLOV, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1936, 3, 2270 et E. HERTEL, *Ann.*, 1926, 451, 184.

des sels de ces deux types. Le pouvoir d'une base organique à se substituer à un ou à deux atomes d'halogène est en étroite liaison avec sa constante de dissociation. Les dérivés monosubstitués d'aniline, pour lesquels la constante de dissociation est égale ou plus grande que  $1.10^{-12}$  (valeur de constante pour l'ortho-chloraniline) peuvent substituer deux atomes de chlore dans le complexe pour donner des sels de bis-diméthylglyoximo-diamine-cobalt-III. Les mêmes dérivés avec la constante de dissociation comprise entre  $1.10^{-14}$  (constante pour l'ortho-nitraniline) et  $1.10^{-12}$  ne peuvent se substituer qu'à un seul atome de chlore. Les amines plus faibles ne peuvent jamais se substituer à l'atome de chlore dans ce complexe. J'ai trouvé la même règle dans le cas de la substitution d'un atome de chlore ou de brome par les dérivés monosubstitués d'aniline dans les complexes : le chlorure de 1.6-dichloro-diéthylènediamine-cobalt-III (10) et le bromure de 1.6-dibromo-diéthylènediamine-cobalt-III (11). La valeur supérieure de la constante de dissociation de l'amine qui est encore capable de se substituer au chlore ou au brome varie seulement avec le complexe initial.

### PARTIE EXPÉRIMENTALE.

#### I. Action de l'aniline sur le mélange de chlorure de cobalt et de diméthylglyoxime.

##### a) Chloro-bis-diméthylglyoximo-aniline-cobalt-III, $[Co(DH)_2(H_2N.C_6H_5)Cl], 2 OH_2$ .

On dissout 1,2 g. de diméthylglyoxime (2 mol.) et 1,2 g. (1 mol.) de chlorure de cobalt  $Cl_2Co, 6 OH_2$ , exempt de nickel, dans 20 cm<sup>3</sup> d'alcool bouillant. On ajoute à la solution filtrée et refroidie 0,9 g. d'aniline (2 mol.). On fait passer de l'air dans cette solution pendant 5 minutes; pendant ce temps il se dépose une substance brune. Pour achever la réaction, on met le mélange brun dans un cristalliseur. Après 24 heures on filtre les cristaux bruns, on lave à l'alcool, puis à l'eau bouillante (le filtrat aqueux traité par un chlorure alcalin laisse déposer le  $Cl[Co(DH)_2(H_2N.C_6H_5)_2], 4 OH_2$ ) et enfin encore plusieurs fois à l'alcool. Poudre cristalline brune. Rendement 78 0/0.

Le produit est insoluble dans l'eau et les solvants organiques, de sorte qu'il ne peut être purifié par cristallisation. Les analyses ont été faites sur la poudre décrite plus haut. Les données analytiques concordent le mieux avec la formule  $[Co(DH)_2(H_2N.C_6H_5)Cl], 2 OH_2$ .

Analyse ( $CoC_{14}H_{23}O_4N_2Cl$ )	Cal.	Co 12,99	Cl 7,82	N 15,44
	Tr.	13,04	7,94	15,68
		12,90		

Par chauffage la substance commence à se décomposer avant de perdre l'eau.

L'analyse élémentaire (combustion dans un tube rempli d'oxyde

de cuivre et muni d'une spirale d'argent), a donné des chiffres qui concordent mieux avec la formule ayant 1 molécule d'eau.

Analyse	Calc. pour	$\text{CoC}_{14}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N}_3\text{Cl}$	C 37,03	H 5,56
	—	$\text{CoC}_{14}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N}_3\text{Cl}$	38,57	5,32
Tr.			38,55; 38,72	5,26; 5,30

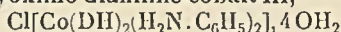
Néanmoins, ce pourcentage plus élevé en carbone peut être expliqué par la présence de produits d'oxydation de l'aniline, car la substance ne peut être purifiée par cristallisation.

En exposant le même mélange de substances avec deux gouttes d'acide acétique à une oxydation lente à l'air, on obtient le même produit brun. On voit en même temps des cristaux verts du chlorure de Feigl se déposer sur les parois du vase.

La « monoamine » lavée, séchée et analysée a donné les chiffres suivants :

Analyse	Calc.	Co 12,99	H 5,56
	Tr.	13,04	5,55 (combustion avec 0Cu)

En mélangeant 1 molécule de chlorure de cobalt avec 2 molécules de diméthylglyoxime et 3 molécules d'aniline en solution alcoolique chaude et en faisant passer de l'air dans ce mélange, il se dépose le chlorure vert de Feigl  $[\text{Co}(\text{DH}_2)(\text{DH})\text{Cl}_2]$ , mais bientôt le chlorure de bis-diméthylglyoximo-dianiline-cobalt-III,



commence à se déposer aussi.

Après quelques heures, le chlorure vert se transforme totalement en chlorure dianilinique. On a isolé par cette méthode ce chlorure avec un rendement de 59 0/0. Cette substance décrite par Nakatsuka et Iinuma n'a pas été analysée, mais seulement caractérisée par sa forme cristalline, sa solubilité et par sa transformation en sulfo-cyanure.

b) *Bromo-bis-diméthylglyoximo-aniline-cobalt-III*,  
 $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)\text{Br}], 2 \text{OH}_2$ .

On ne prépare ce sel en partant du bromure de cobalt, mais d'un mélange de nitrate de cobalt et de bromure de sodium.

On dissout 1,2 g. de diméthylglyoxime, 1,45 g. de nitrate de cobalt  $(\text{NO}_3)_2\text{Co}$ , 6  $\text{OH}_2$  exempt de nickel et 1,40 g. de bromure de sodium  $\text{BrNa}$ , 2  $\text{OH}_2$  dans 45  $\text{cm}^3$  d'alcool bouillant. On ajoute à la solution filtrée et refroidie 0,9 g. d'aniline. On fait passer pendant trois heures de l'air dans cette liqueur. Il se dépose une substance brune. On filtre, on lave à l'alcool, à l'eau bouillante et enfin encore plusieurs fois à l'alcool. Poudre microcristalline brune. Rendement 78 0/0. Insoluble dans l'alcool, très peu soluble dans l'eau.

Analyse	$(\text{CoC}_{14}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N}_3\text{Br})$	Calc. 11,83	Br 16,04
		Tr. 11,80; 11,84; 11,75	15,88

c) *Iodo-bis-diméthylglyoximo-aniline-cobalt-III*,  
 $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)\text{I}], 1/2 \text{OH}_2$ .

On dissout 1,2 g. de diméthylglyoxime, 1,45 g. de nitrate de cobalt  $(\text{NO}_3)_2\text{Co}$ , 6  $\text{OH}_2$  et 1,65 g. d'iodure de potassium dans 60  $\text{cm}^3$

d'alcool bouillant. On ajoute à la solution filtrée et refroidie 0,9 g. d'aniline. On fait passer de l'air dans cette liqueur pendant 5-10 minutes. Il se dépose une substance brune. Le mélange est mis dans un cristalliseur. Après un jour de repos, on filtre, on lave à l'alcool, puis à l'eau bouillante et enfin de nouveau à l'alcool.

Analyse	Calc.	Co 11,38	1 24,51
	Tr.	11,45; 11,40	24,15

d) *Sulfocyno-bis-diméthylglyoximo-aniline-cobalt-III*,  
 $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)(\text{SCN})]$ .

On dissout 1,2 g. de diméthylglyoxime, 1,45 g. de nitrate de cobalt et 0,8 g. de sulfocyanure d'ammonium dans 45 cm<sup>3</sup> d'alcool. On ajoute à la solution bleue, filtrée et refroidie 0,9 g. d'aniline et on fait passer pendant 5 heures de l'air dans cette solution verte. La liqueur devient brune et laisse déposer une substance brune. On filtre, on lave à l'alcool, puis à l'eau bouillante et de nouveau à l'alcool.

Cristaux microscopiques bruns. Rendement 68 0/0.

Analyse	(CoC <sub>15</sub> H <sub>21</sub> O <sub>4</sub> N <sub>5</sub> S)	Calc.	Co 13,39	S 7,28
		Tr.	13,17	7,22

*Action de l'ortho-toluidine.*

*Chloro-bis-diméthylglyoximo-ortho-toluidine-cobalt-III*,  
 $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)\text{Cl}]$ .

On dissout 1,2 g. de diméthylglyoxime et 1,2 g. de chlorure de cobalt Cl<sub>2</sub>Co, 6 OH<sub>2</sub> dans 40 cm<sup>3</sup> d'alcool bouillant. On ajoute à la solution filtrée et refroidie 1,05 g. d'ortho-toluidine. La liqueur prend une couleur brun rouge et il commence aussitôt à se déposer des cristaux. Dans la liqueur surnageante on voit des particules brunes amorphes (produit d'oxydation de toluidine). Après 24 heures on lave les cristaux plusieurs fois par décantation à l'alcool et puis sur le filtre plusieurs fois à l'eau chaude et enfin à l'alcool. On obtient une poudre brune (sous microscope, des hexagones jaunes). Rendement 58 0/0.

Analyse	(CoC <sub>15</sub> H <sub>21</sub> O <sub>4</sub> N <sub>5</sub> Cl)	Calc.	Co 13,66	C 41,71	H 5,37
		Tr.	13,24; 13,16	41,68	5,46

*Action de la méta-toluidine.*

Par action de deux molécules de méta-toluidine sur le mélange de chlorure de cobalt (1 mol.) et de diméthylglyoxime (2 mol.) il se forme le chlorure vert de Feigl, qui plus tard se transforme partiellement en une substance brune et qui est sans doute le chloro-bis-diméthylglyoximo-cobalt-III. Je n'ai pu l'obtenir en état de pureté.

a) *Bromo-bis-diméthylglyoximo-méta-toluidine-cobalt-III*,  
 $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)\text{Br}]$ .

On dissout la diméthylglyoxime, le nitrate de cobalt et le bromure de sodium dans de l'alcool et on y ajoute 2 molécules de méta-toluidine. On fait passer de l'air pendant 30 minutes. On obtient ainsi une solution brune, qui mise dans un cristallisoir dépose par évaporation du solvant des cristaux bruns. On les filtre et on les lave à l'alcool. Rendement 83 0/0.

Analyse  $(\text{CoC}_{15}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}_3\text{Br})$  Calc. Co 12,38 Tr. Co 12,18

b) *Iodo-bis-diméthylglyoximo-méta-toluidine-cobalt-III*,  
 $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)\text{I}]$ .

On ajoute à une dissolution de diméthylglyoxime, de nitrate de cobalt et d'iode de potassium dans de l'alcool, deux molécules de méta-toluidine et on fait passer, pendant deux heures de l'air dans cette liqueur. Il se dépose une substance brune qui a été filtrée et lavée à l'alcool et à l'eau.

Analyse  $(\text{CoC}_{15}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}_3\text{I})$  Calc. Co 11,27 Tr. Co 11,12

c) *Les sels de bis-diméthylglyoximo-di-m-toluidine-cobalt-III*.

1. *Chlorure*,  $\text{Cl}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_2]$ .

On dissout 1,2 g. de chlorure de cobalt et 1,2 g. de diméthylglyoxime dans 25 cm<sup>3</sup> d'alcool; on ajoute 2,30 g. de méta-toluidine et on fait passer de l'air dans cette liqueur 15 minutes. Les cristaux bruns sont filtrés et lavés à l'alcool. Rendement 68 0/0.

Le chlorure est purifié par cristallisation dans de l'eau chaude. Aiguilles brunes. Soluble dans l'alcool et dans l'eau chaude; plus difficilement dans de l'eau froide.

Analyse  $(\text{CoC}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_8\text{N}_4\text{Cl})$  Calc. Co 10,94 Cl 6,58  
 Tr. 10,94; 11,10; 11,15 6,52

2. *Bromure*,  $\text{Br}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_2]$ .

La solution aqueuse de chlorure est précipitée avec du bromure de sodium. Le précipité est purifié par dissolution dans l'eau et précipitation avec du bromure de sodium. Aiguilles brunes solubles dans l'eau et l'alcool.

Analyse  $(\text{CoC}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_8\text{N}_4\text{Br})$  Calc. Co 10,20 Tr. Co 10,03

3. *Iodure*,  $\text{I}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_2]$ . Prismes bruns.

Analyse  $(\text{CoC}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_8\text{N}_4\text{I})$  Calc. Co 9,35 Tr. Co 9,37

4. *Nitrate*,  $(\text{NO}_3)[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_2]$ ,  $2\text{OH}_2$ . Cristaux bruns.

Analyse  $(\text{CoC}_{22}\text{H}_{36}\text{O}_9\text{N}_7)$  Calc. Co 9,80 N 16,30  
 Tr. 9,77 16,25

*Action de la para-toluidine.**Chloro-bis-diméthylglyoximo-p-toluidine-cobalt-III,*  
[Co(DH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>3</sub>)Cl], OH<sub>2</sub>.

On dissout le chlorure de cobalt (1 mol.) et la diméthylglyoxime (2 mol.) dans de l'alcool et on y ajoute de la para-toluidine (2 mol.). Le mélange exposé à l'oxydation lente à l'air, commence aussitôt à déposer des cristaux. Après cinq heures, on lave plusieurs fois la substance déposée par décantation à l'alcool et puis sur le filtre, plusieurs fois à l'eau chaude mélangée avec quelques gouttes d'acide acétique et enfin à l'alcool. Petits cristaux brun jaune (sous microscope parallélogrammes). Rendement 56 0/0.

Analyse (CoC <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub> N <sub>3</sub> Cl)	Calc. Co 13,11	Tr. Co 13,29
--	----------------	--------------

*Action de la para-chloraniline.*a) *Chloro-bis-diméthylglyoximo-para-chloraniline-cobalt-III,*  
[Co(DH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl)Cl].

On dissout 1,2 g. de chlorure de cobalt et 1,2 g. de diméthylglyoxime dans de l'alcool et on y ajoute 1 g. de para-chloraniline (moins de 2 mol.). En agitant ce mélange, il se forme un précipité brun. Le lendemain on filtre, on lave à l'alcool et plusieurs fois à l'eau chaude et enfin encore à l'alcool. Cristaux microscopiques brun verdâtre. Rendement 44 0/0.

Analyse (CoC <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub> N <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> )	Calc. Co 13,04	N 15,49
	Tr. 13,07	15,39

b) *Les sels de bis-diméthylglyoximo-di-p-chloraniline-cobalt-III.*1. *Chlorure, Cl[Co(DH)<sub>2</sub>(p-H<sub>2</sub>N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl)<sub>2</sub>].*

On dissout 1,2 g. de chlorure de cobalt Cl<sub>2</sub>Co, 6 OH<sub>2</sub> et 1,2 g. de diméthylglyoxime dans 20 cm<sup>3</sup> d'alcool bouillant. On ajoute à cette liqueur brune la dissolution de 2,5 g. de para-chloraniline (4 mol.) dans 5 cm<sup>3</sup> d'alcool et on fait passer pendant 5 minutes de l'air dans ce mélange. Il se dépose des cristaux bruns, qu'on filtre et qu'on lave à l'alcool. Rendement en chlorure brut 2,6 g. (87 0/0).

Pour purifier le chlorure on le dissout dans de l'eau à 90° (1 g. de sel dans 170 cm<sup>3</sup> d'eau) et on ajoute à la solution filtrée du chlorure de potassium. Il se forme immédiatement un précipité qui est filtré et lavé à l'eau. On obtient ainsi le chlorure pur avec un rendement de 72 0/0.

Prismes courts, microscopiques. La solubilité de ce sel dans l'alcool est plus grande que dans l'eau. La solution du sel donne immédiatement un précipité avec le nitrate d'argent.

Analyse (CoC <sub>20</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub> N <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> )	Calc. Co 10,16	Cl (ionique) 6,12
	Tr. 10,22	6,16



2. *Bromure*,  $\text{Br}[\text{Co}(\text{DH})_2(p\text{-H}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2]$ .

La dissolution du chlorure brut dans l'eau bouillante est traitée par du bromure alcalin. Le précipité formé est redissous dans l'eau bouillante et reprécipité par du bromure alcalin. Prismes microscopiques de couleur brune.

Analyse	$(\text{CoC}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Br})$	Calc.	Co 9,45	Tr.	Co 0,51
---------	--	-------	---------	-----	---------

3. *Nitrate*,  $(\text{NO}_3)[\text{Co}(\text{DH})_2(p\text{-H}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2]\cdot\text{OH}_2$ .

La dissolution aqueuse chaude du chlorure est traitée par du nitrate de sodium. Le nitrate brut est redissous dans de l'eau bouillante et reprécipité par du nitrate alcalin.

Prismes microscopiques brun jaune.

Analyse	$(\text{CoC}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{N}_4\text{Cl}_2)$	Calc.	Co 9,44	$\text{H}_2\text{O}$	2,88
		Tr.	9,46	perte à 105°	2,88

Dosage de l'azote (Dumas) sur la substance anhydre :

Analyse	$(\text{CoC}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_7\text{N}_4\text{Cl}_2)$	Calc.	N 16,17	Tr.	N 15,50
---------	---	-------	---------	-----	---------

*Action de la para-bromaniline.*a) *Chloro-bis-diméthylglyoximo-p-bromaniline-cobalt-III*,  
 $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})\text{Cl}]$ .

On dissout 1,2 g. de chlorure de cobalt et 1,2 g. de diméthylglyoxime dans de l'alcool et on y ajoute 1,5 g. de para-bromaniline (moins de 2 mol.). En agitant cette liqueur il se forme un précipité. Le lendemain on filtre, on lave à l'alcool et plusieurs fois à l'eau chaude et enfin de nouveau à l'alcool. Cristaux microscopiques bruns.

Analyse	$(\text{CoC}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2\text{ClBr})$	Calc.	Co 11,87	N	14,10
		Tr.	11,92		13,79

b) *Les sels de bis-diméthylglyoximo-di-p-bromaniline-cobalt-III*,1. *Chlorure*,  $\text{Cl}[\text{Co}(\text{DH})_2(p\text{-H}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_2]$ .

On dissout à l'ébullition dans 20 cm<sup>3</sup> d'alcool 1,2 g. de chlorure de cobalt  $\text{Cl}_2\text{Co}\cdot 6\text{OH}_2$  et 1,2 g. de diméthylglyoxime. On y ajoute la dissolution de 2,5 g. de bromaniline (3 mol.) dans 20 cm<sup>3</sup> d'alcool et on fait passer de l'air dans ce mélange brun noir. Après quelques minutes des aiguilles jaune brun commencent à se déposer. Quand la quantité de celles-ci n'augmente plus, on les filtre et on les lave à l'alcool. Rendement en chlorure brut 2,8 g. (84 0/0). Pour purifier ce chlorure on le dissout dans l'eau à 90° et on ajoute à la solution filtrée de chlorure de potassium.

Analyse	$(\text{CoC}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_4\text{ClBr}_2)$	Calc.	Co 8,82	Tr.	Co 8,97
---------	---	-------	---------	-----	---------

2. Nitrate,  $(\text{NO}_3)[\text{Co}(\text{DH})_2(\rho\text{-H}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_2], \text{OH}_2$ .

La dissolution aqueuse chaude du chlorure est traitée par une grande quantité du nitrate de sodium (pour 1 g. du chlorure 4 g. du nitrate). Le nitrate brut est redissout dans l'eau bouillante et reprécipité par du nitrate de sodium. Cristaux microscopiques brun jaune.

Analyse $(\text{CoC}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_8\text{N}_7\text{Br}_2)$	Calc.	Co 8,26	N 13,75	H <sub>2</sub> O 2,52
	Tr.	8,32	N (Dumas) 13,35	Perte à 105° 2,52

*Action de la méta-chloraniline.*a) *Chloro-bis-diméthylglyoximo-m-chloraniline-cobalt-III*,  
 $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})\text{Cl}]$ .

On dissout 1,2 g. de chlorure de cobalt et 1,2 g. de diméthylglyoxime dans l'alcool et on y ajoute 1 g. de méta-chloraniline (moins de 2 mol.). La liqueur devient verte et laisse déposer par agitation une substance verte (le chlorure de Feigl). Après quelques heures le chlorure de Feigl commence à se transformer en une substance brune. Cette transformation est achevée après un-deux jours; à ce moment on filtre la substance, on la lave à l'alcool, plusieurs fois à l'eau chaude (mélangée à l'acide acétique) et enfin de nouveau à l'alcool.

Cristaux bruns.

Analyse $(\text{CoC}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_3\text{Cl}_2)$	Calc.	Co 13,01	N 15,49
	Tr.	13,02	15,30

b) *Les sels de bis-diméthylglyoximo-di-m-chloraniline-cobalt-III.*1. *Chlorure*,  $\text{Cl}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2]$ .

On ajoute de la méta-chloraniline (3 mol.) à une solution alcoolique de chlorure de cobalt et de diméthylglyoxime.

En faisant passer de l'air dans cette liqueur, on voit se déposer bientôt un précipité, qu'on filtre et on lave à l'alcool. Rendement 86 0/0. Pour purifier le chlorure, on le dissout dans de l'eau bouillante et on précipite la solution avec du chlorure alcalin. Aiguilles minces microscopiques, de couleur brune.

Analyse $(\text{CoC}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{N}_4\text{Cl}_2)$	Calc.	Co 10,16	Tr. Co 10,18
---	-------	----------	--------------

2. *Bromure*,  $\text{Br}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2]$ .

Aiguilles microscopiques brun jaune.

Analyse $(\text{CoC}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Br})$	Calc.	Co 9,45	Tr. 9,51
--	-------	---------	----------

3. *Nitrate*,  $(\text{NO}_3)[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2], \text{OH}_2$ .

Prismes microscopiques brun jaune.

Analyse $(\text{CoC}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_8\text{N}_7\text{Cl}_2)$	Calc.	Co 9,44	H <sub>2</sub> O 2,88
	Tr.	9,45	Perte à 110° 3,19

*Action de l'ortho-chloraniline.*a) *Chloro-bis-diméthylglyoximo-ortho-chloraniline-cobalt-III*,  
[Co(DH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl)Cl].

On dissout 1,2 g. de chlorure de cobalt et 1,2 g. de diméthylglyoxime dans 30 cm<sup>3</sup> d'alcool et on y ajoute 1,3 g. d'ortho-chloraniline. On fait passer de l'air dans ce mélange. Bientôt il commence à se déposer une substance cristalline. Les cristaux, après quelques heures, sont filtrés et ensuite, lavés à l'alcool. Rendement 73 0/0. Feuillet bruns, solubles dans l'alcool bouillant, solution de laquelle la substance peut être recristallisée.

Analyse (CoC <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> Cl)	Calc. Co	13,03	N	15,49
	Tr.	13,01; 12,93; 13,01		15,05

b) *Les sels de bis-diméthylglyoximo-di-ortho-chloraniline-cobalt-III.*1. *Chlorure*, Cl[Co(DH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl)<sub>2</sub>]

A une solution de chlorure de cobalt et de diméthylglyoxime dans de l'alcool on ajoute 8 molécules d'ortho-chloraniline et on fait passer de l'air plusieurs heures. La substance déposée est filtrée et lavée à l'alcool. On obtient ainsi le chlorure brut avec un rendement de 73 0/0. On la purifie par dissolution dans l'eau bouillante et précipitation de la solution par le chlorure de potassium. L'opération doit être répétée. On obtient ainsi le chlorure avec un mauvais rendement dans un état impur.

Analyse (CoC <sub>28</sub> H <sub>36</sub> O <sub>8</sub> N <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> )	Calc. Co	10,16	N	14,50
	Tr.	10,86		14,83

*Action de la para-nitraniline.*a) *Chloro-bis-diméthylglyoximo-p-nitraniline-cobalt-III*,  
[Co(DH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.NO<sub>2</sub>)Cl], 2OH<sub>2</sub>.

A une solution alcoolique de chlorure de cobalt et de diméthylglyoxime on ajoute de la para-nitraniline (entre 2 et 4 mol.) et on fait passer de l'air pendant 15 heures. Il se dépose une substance brune, cristalline, qui a été filtrée et lavée à l'eau et à l'alcool. Rendement 88 0/0. La substance peut être cristallisée dans l'alcool bouillant.

Feuillet hexagonaux brun foncé.

Analyse (CoC <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> Cl)	Calc. Co	11,82	C	33,70	H	4,85
	Tr.	11,83; 11,87		33,62		4,78

b) *Bromo-bis-diméthylglyoximo-p-nitraniline-cobalt-III*,  
[Co(DH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.NO<sub>2</sub>)Br], 3OH<sub>2</sub>.

On fait passer de l'air dans une solution de nitrate de cobalt, de bromure de sodium, de diméthylglyoxime et de para-nitraniline.

Si l'on voit se déposer une substance verte, on chauffe le mélange. Après 24 heures on obtient une solution brune, qui dépose une substance brune par l'évaporation à température ordinaire. Par cristallisation dans l'alcool, on obtient le non électrolyte pur, sous forme de cristaux luisants brun foncé, facilement solubles dans l'alcool.

Analyse (CoC <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>8</sub> N <sub>6</sub> Br)	Calc. Co 10,51	N 14,98
	Tr. 10,55	15,05

c) *Iodo-bis-diméthylglyoximo-p-nitraniline-cobalt-III*,  
 $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2)\text{Cl}], \text{OH}_2,$

Même mode de préparation. La substance déposée est lavée à l'eau et à l'alcool. Cristaux brun foncé.

Analyse (CoC <sub>11</sub> H <sub>21</sub> O <sub>8</sub> N <sub>6</sub> I)	Calc. Co 10,30	Tr. Co 10,30
---	----------------	--------------

*Action de la méta-nitraniline.*

a) *Chloro-bis-diméthylglyoximo-m-nitraniline-cobalt-III*,  
 $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2)\text{Cl}], 2 \text{OH}_2.$

Même mode de préparation que pour le chlorure non électrolyte avec la para-nitraniline. La substance peut être cristallisée dans l'alcool. Cristaux bruns.

Analyse (CoC <sub>11</sub> H <sub>21</sub> O <sub>8</sub> N <sub>6</sub> Cl)	Calc. Co 11,82	Tr. Co 11,02; 11,93; 11,76
--	----------------	----------------------------

b) *Les sels de bis-diméthylglyoximo-di-m-nitraniline-cobalt-III*,  
 1. *Chlorure*,  $\text{Cl}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2)_2].$

En faisant passer de l'air dans le mélange de chlorure de cobalt, de diméthylglyoxime et de 3 ou 4 molécules de méta-nitraniline dans de l'alcool, on voit se déposer bientôt des cristaux brunâtres. Rendement 57 0/0. Le chlorure brut a été dissous dans l'eau chaude et précipité avec le chlorure de potassium.

Analyse (CoC <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>8</sub> N <sub>8</sub> Cl)	Calc. Co 9,81	Tr. Co 10,25
--	---------------	--------------

2. *Bromure*,  $\text{Br}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2)_2].$

Analyse (CoC <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>8</sub> N <sub>8</sub> Br)	Calc. Co 9,14	Tr. Co 9,77
--	---------------	-------------

*Action de l'ortho-nitraniline.*

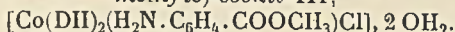
En faisant passer de l'air dans la dissolution alcoolique de chlorure de cobalt, de diméthylglyoxime et d'ortho-nitraniline, il se dépose par évaporation du solvant, un précipité qui apparaît sous microscope comme un mélange de nitraniline et de cristaux verts. Le mélange a été épuisé à l'éther et la substance verte a été dissoute dans de l'alcool, donnant une liqueur brune. En ajoutant de l'acide chlorhydrique concentré à cette liqueur, il se dépose des

cristaux verts. D'après l'analyse et ses propriétés, ceux-ci sont le chlorure de Feigl  $[\text{Co}(\text{DH}_2)(\text{DH})\text{Cl}_2]$ .

Analyse  $(\text{CoC}_8\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_4\text{Cl}_2)$  Calc. Cl 19,64 Tr. Cl 19,23

*Action de l'éther méthylique de l'acide para-amino-benzoïque.*

a) *Chloro-bis-diméthylglyoximo-(p-aminobenzoate de méthyle)-cobalt-III,*



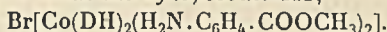
On fait passer de l'air dans une dissolution méthanolique de chlorure de cobalt, de diméthylglyoxime et de deux molécules d'éther de l'acide. On obtient une dissolution brune, qui par évaporation à l'air a déposé des cristaux bruns. On les a purifiés par cristallisation dans du méthanol. Prismes bruns.

Analyse  $(\text{CoC}_{16}\text{H}_{27}\text{O}_8\text{N}_2\text{Cl})$  Calc. Co 11,52 C 37,53 H 5,32  
Tr. 11,44; 11,52 37,44 5,31

Séché à 105-110° le sel perd son eau.

Analyse  $(\text{CoC}_{16}\text{H}_{23}\text{O}_8\text{N}_2\text{Cl})$  Calc. Co 12,40 Tr. Co 12,38

b) *Le bromure de bis-diméthylglyoximo-di-(p-amino-benzoate de méthyle)-cobalt-III,*



En ajoutant 3 molécules d'éther de l'acide *p*-amino-benzoïque au mélange de chlorure de cobalt et de diméthylglyoxime et en faisant passer de l'air, on obtient une dissolution brun foncé. Par évaporation de la solution méthanolique on obtient une substance brune qui a été épuisée à l'eau chaude. De cette eau il se dépose à froid l'éther et le filtrat est traité par du bromure de sodium. Il se dépose des aiguilles jaunes, qui ont été dissoutes dans de l'eau chaude et précipitées par le bromure alcalin.

Analyse  $(\text{CoC}_{31}\text{H}_{31}\text{O}_8\text{N}_6\text{Br})$  Calc. Co 8,78 Tr. Co 8,74

*Action de l'ortho-anisidine.*

*Les sels de bis-diméthylglyoximo-di-ortho-anisidine-cobalt-III.*

1. *Chlorure*,  $\text{Cl}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3)_2]$ .

On mélange dans une solution alcoolique le chlorure de cobalt (1 mol.), la diméthylglyoxime (2 mol.) et l'ortho-anisidine (4 mol.) et on fait passer de l'air dans cette solution. La substance brune a été filtrée et lavée à l'alcool. Rendement 74 0/0. Le chlorure brut est redissout dans de l'eau sans addition de chlorure alcalin. Prismes brun foncé, facilement solubles dans l'eau.

Analyse  $(\text{CoC}_{22}\text{H}_{33}\text{O}_8\text{N}_6\text{Cl})$  Calc. 10,33 Cl 6,21  
Tr. 10,35 6,23

2. Iodure,  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3)_2]$ .

Rhomboèdres microscopiques jaunes.

Analyse ( $\text{CoC}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_6\text{N}_4$ ) Calc. Co 8,90 Tr. Co 8,93*Iodo-diméthylglyoximo-diméthylglyoxime-cobalt-III,*  
 $[\text{Co}(\text{DH}_2)(\text{DH})\text{I}_2]$ .

Cette substance analogue au chlorure vert de Feigl n'a pas encore été décrite dans la littérature. Pour la préparer on dissout 1,2 g. de diméthylglyoxime et 1,45 g. de nitrate de cobalt dans 25 cm<sup>3</sup> d'alcool et on ajoute à cette solution brune 1,6 g. d'iodure de potassium dissous dans quelques cm<sup>3</sup> d'eau. On fait passer pendant 15 minutes de l'air dans cette solution et on met le mélange dans un cristalliseur. Par évaporation du solvant il se dépose des cristaux vert foncé qui sont filtrés et lavés à l'eau et à l'alcool. Rendement 1,8 g. Pour purifier cet iodure on le dissout dans 100 cm<sup>3</sup> d'alcool chaud et on ajoute à la solution brune filtrée 5 cm<sup>3</sup> d'acide iodhydrique concentré. Les cristaux déposés sont filtrés et lavés à l'alcool et à l'éther, après 2 jours. Feuilletés verts ; en poudre brun

Analyse ( $\text{CoC}_6\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_4\text{I}_2$ ) Calc. Co 10,83 Tr. 10,83

## BIBLIOGRAPHIE

- (1) L. TSCHUGAEFF, *Z. anorg. Chem.*, 1905, 46, 160.
- (2) L. TSCHUGAEFF, *Ber.*, 1906, 39, 2692.
- (3) L. TSCHUGAEFF, *Ber.*, 1907, 40, 3498.
- (4) F. FEIGL et H. RUBINSTEIN, *Ann.*, 1923, 433, 183.
- (5) E. THILO et H. HEILBORN, *Ber.*, 1931, 64, 1441.
- (6) DINES CHANDRA SEN et PRIYADARANJAN RAY, *J. Indian Chem. Soc.*, 1934, 11, 899 ; cité d'après *Chem. Zblatt.*, 1936, 1, 4885, et *Bull. Soc. Chim. Documentation*, 1935, p 458.
- (7) L. CAMBI et C. CORISELLI, *Gazz. Chim. Ital.*, 1936, 66, 81.
- (8) J. BRATO et D. BRUGGER, *An. Soc. Esp. Física Quim.*, 1929, 27, 822 ; *Chem. Zblatt.*, 1930, 1, 1658.
- (9) Y. NAKATSUKA et H. IINUMA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1936, 11, 48.
- (10) A. ABLOV, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1936, 3, 2270.
- (11) A. ABLOV, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 1937, 4, 1783.

(Laboratoire de Chimie minérale de l'Université  
de Jassy, Roumanie.)

**N° 13. — Un essai de synthèse asymétrique partielle ;  
par Denis DUVEEN et Joseph KENYON.**

(21.6.1939.)

L'extension de la chimie organique synthétique au cours du vingtième siècle a conduit à la préparation, dans des conditions de laboratoire, d'un grand nombre de produits animaux et végétaux parmi les moins complexes. Ainsi, l'abîme apparent, entre les procédés synthétiques se produisant dans la cellule vivante, et les réactions similaires dans les laboratoires, a graduellement diminué, et il est devenu tout à fait évident que même les procédés les plus compliqués du métabolisme végétal ou même animal, sont contrôlés par des lois chimiques et physiques bien établies. Il y a toujours, cependant, une différence hautement significative, qu'on ne saurait trop fortement souligner, entre les synthèses vitales et celles des laboratoires. Lorsqu'une matière dont la molécule montre seulement une symétrie axiale est produite par la synthèse vitale dans une cellule vivante, il est presque toujours démontré que, dans le produit résultant, une des deux formes antipodes possibles prédomine sur l'autre, partiellement ou même entièrement. En d'autres termes, le produit de la synthèse naturelle témoigne presque invariablement d'une activité optique : tandis que, si l'on fait une synthèse du même composé au laboratoire dans des conditions de réactions usuelles, le produit qui en résulte reste invariablement optiquement inactif c'est-à-dire, que les deux énantiomorphes possibles se produisent en quantités égales.

Dans toutes ces synthèses, le point de départ est un composé symétrique offrant deux points d'attaque identiques, et équidistants du champ d'action de la symétrie moléculaire, pour tout réactif au moyen duquel un atome de carbone asymétrique peut être produit. Donc, dans des réactions normales qui sont hautement symétriques, la proportion de deux énantiomorphes, dans la masse, approchera de l'unité, et, en conséquence, le produit ne montrera pas d'activité optique.

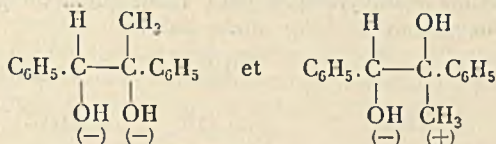
Des essais ayant pour but de démontrer que les synthèses vitales asymétriques peuvent être expliquées sur un terrain orthodoxe chimique et physique, sans admettre l'hypothèse d'une force vitale, ont été faits par différents investigateurs. Nous devons, cependant, bien marquer la différence entre deux phases du problème. En premier lieu, il y a l'essai d'effectuer ce qui a été décrit comme *une synthèse asymétrique partielle*, c'est-à-dire la démonstration positive qu'un nouveau centre asymétrique peut être formé d'une façon unilatérale lorsqu'une substance optiquement active et préalablement formée prend part dans la réaction pour agir en tant qu'influence directrice. De pareilles synthèses ont été effectuées de deux manières différentes : 1° par l'emploi de composés de constitution connue (les alcaloïdes, menthol, bornéol, etc.), et ; 2° par l'emploi des substances complexes dont la constitution est encore inconnue (tel que les divers enzymes).

Puis, comme suite logique, nous avons l'essai d'obtenir une

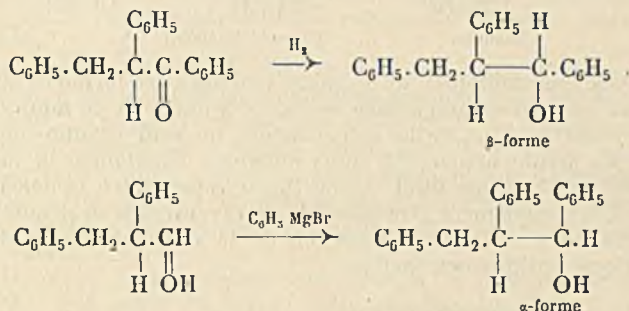




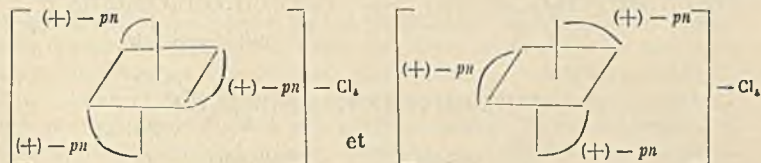
des deux glycols théoriquement possibles, par l'action de l'iodure de méthyle de magnésium sur le (-) benzoïne :



D'autres résultats semblables ont été rapportés dans les travaux de synthèses de glycols, et seul l'un des deux diastéréoisomères possibles se formait. Dans certains cas, cependant, il a été possible de synthétiser l'isomère qui manquait en intervertissant l'ordre dans lequel l'atome ou les radicaux attachés au nouveau centre asymétrique, sont introduits dans la molécule (5) par exemple :

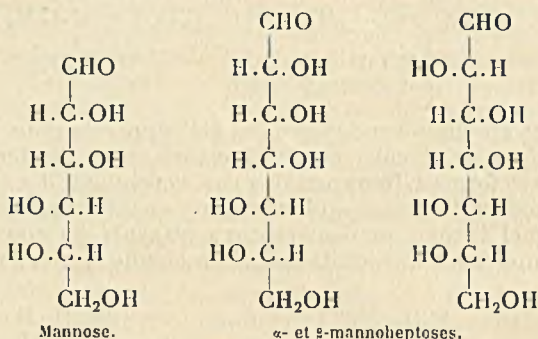


Des résultats analogues faussement désignés comme des synthèses partiellement asymétriques ont été obtenus dans le cas de certains composés coordinés, et optiquement actifs. Smirnov (5), par exemple, a obtenu seulement l'un des deux complexes possibles des sels (1 et 2) du chlorure de platine tri (+) propylène-diamine (« (+) - pn »).

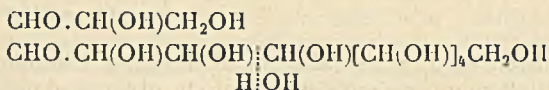


Des expériences assez semblables ont été faites par Jaeger et Blumenthal (7), Lifschitz (8), et il faut aussi mentionner les études antérieures faites par Tschugaeff et Sokoloff (9). Des réactions de ce genre, quoique certainement non symétriques, ne peuvent être considérés, toutefois, comme des exemples de synthèses asymétriques selon la conception de Fischer et la phrase « Synthèse asymétrique partielle » s'applique mieux aux cas du genre que nous allons maintenant décrire. Fischer, après avoir considéré des réactions du

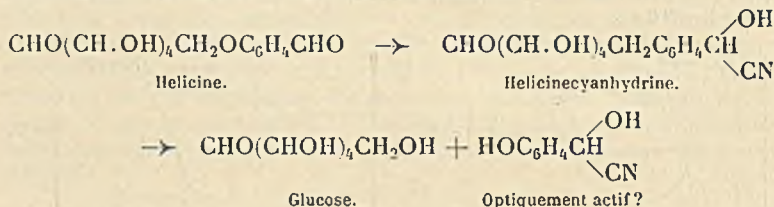
type décrit ci-dessus, soutint qu'une synthèse asymétrique pouvait être effectuée théoriquement selon le schéma suivant : le mannose, par la réaction cyanhydrique peut théoriquement produire les manno-heptoses *alpha* et *bêta* comme suit :



En pratique toutefois, un isomère seulement se forme et similairement, un seul manno-octose se forme à partir de ce manno-heptose synthétique, et de la même façon, un seul manno-nonose à partir du manno-octose. Si, nous pouvions fractionner la mannononose synthétique final de la façon représentée ci-dessous, il devrait théoriquement être possible de revenir à la molécule originale de mannose avec élimination de la molécule de l'aldéhyde glycérique optiquement active :



Ainsi, Fischer (10) essaya de préparer optiquement actif la salicaldéhydecyanohydrine à partir de l'helicine :



Le produit désiré ne pouvait toutefois être isolé. Plus tard, une synthèse modifiée sur le même plan a été effectuée par Fischer et Slimmer (11). Partant de la tétra-acétyl-helicine ils obtinrent l'acide *o*-hydroxy mandélique et l'action du zinc-diéthyle sur le même glucoside donna l'*o*-hydroxy-phényl-éthyl-carbinol.

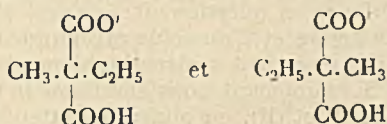
Les deux produits étaient apparemment dans un état optiquement actif. Des travaux poursuivis plus tard, ont démontré cependant, que ces résultats apparemment positifs, étaient dus, en

réalité, à la présence d'un produit de la condensation du glucoside, fortement optiquement actif et les travaux ont dû être finalement abandonnés par suite des difficultés techniques rencontrées.

Vers cette époque, d'autres essais dans le but de résoudre ce problème ont été faits, mais sans succès. Cohen et Whiteley (12) ont procédé à la réduction des (—)menthyl esters des acides mesaconique-phényl-crotonique et pyruvique, et ont effectué aussi la bromuration des cinnamates de (—) menthyle et de (—) amyle : mais, bien que la saturation de la double liaison ait donné naissance à un nouvel atome de carbone asymétrique, dans aucun cas, l'activité optique n'a été plus découverte dans les acides obtenus après élimination du (—) menthol. Il est probable que dans quelques-uns de ces cas, les auteurs aient pu effectuer une synthèse asymétrique sans s'en apercevoir. car il apparaît qu'ils n'ont examiné l'activité, par exemple, de l'acide lactique formé du pyruvate, qu'après cristallisation de son sel de zinc et en conséquence un excès d'acide optiquement actif qui aurait pu être introduit pouvait passer inaperçu dans les eaux mères.

Des expériences semblables ont été effectuées par Kipping (13) qui réduisit le pyruvate et le lévulate de quinine (—) bornyl-benzoyl-formate, et pyruvate, aussi bien que l'oxime du dernier ester cité ; mais ici encore les résultats furent négatifs. Hartwall paraît avoir suggéré la réduction citraconates et mésaconates de menthyle (ou bornyle) (14) mais il ne nous a pas été possible de trouver aucune trace de la publication des résultats obtenus par cet auteur dans ce sens.

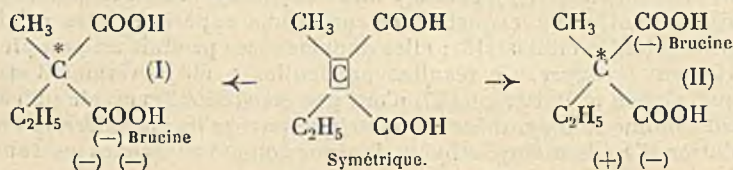
En 1904, Marckwald soutint avoir obtenu le premier résultat positif (15). Son point de départ était l'acide méthyl-éthyl-malonique dont la molécule devient dissymétrique par neutralisation d'un groupe carboxyle par une base. Dans ce cas, il choisit la brucine : La solution du sel acide de brucine était évaporée et la matière solide qui s'en séparait était enlevée et chauffée à 170°, éliminant ainsi le CO<sub>2</sub> du groupe carboxyle non combiné et produisant un sel de brucine de l'acide valérique (acide éthyl-méthyl-acétique). Après séparation de la brucine, l'acide résultant contenait environ 45 0/0 (+), et 55 0/0 de l'antipode (—). Des expériences qui suivirent, dans lesquelles les conditions expérimentales originales étaient modifiées (16) ; elles donnèrent un produit un peu plus fortement lévogyre. Ce résultat particulier a été sévèrement critiqué. Cohen et Patterson (17) n'ont pas considéré l'exemple précédent comme une synthèse asymétrique puisqu'ils considéraient la solution d'acide méthyl-éthyl-malonique comme possédant les deux ions énantiomorphes :



Si tel est le cas, l'acide en solution contient déjà un atome de carbone asymétrique avant même sa combinaison avec la brucine..

Marckwald répondit (18) que le sel pouvait se former dans des solvants non ionisants tels que l'éther ou le chloroforme avec les mêmes résultats, et en même temps il donna sa définition précise et souvent citée d'une synthèse asymétrique : « Asymmetrische synthesen sind solche, welche aus symmetrische konstituierten verbindungen unter intermediaere benutzung optisch aktive stoffe, aber unter vermeidung jedes analytischen vorganges, optisch aktive substanzen erzeugt... ». Cohen et Patterson soutiennent en plus, avec quelque justesse, que la séparation analytique du deuxième type (alcaloïdale) de Pasteur avait été effective dans le premier stage de la synthèse de Marckwald : il faudrait remarquer que dix ans plus tard, Erlenmeyer et Landsberger (19) ont confirmé les résultats de Marckwald en expulsant *entièrement* le solvant d'une solution alcoolique de brucine et d'acide éthyl-méthyl-malonique en quantités égales, et en chauffant après. Dans ce cas, aucune séparation analytique de fractions de sels de brucine ne pouvait avoir lieu.

La meilleure façon d'aborder la question consiste, peut-être dans les travaux de Marckwald et Mackenzie sur l'estérification de l'acide *r*-(mandélique) et du (—) menthol (20). Ces investigateurs ont trouvé que le (+) mandélate (—) menthyle était formé plus rapidement que le (—) mandélate (—) menthyle dans l'estérification citée ci-dessus. Donc, si la réaction était arrêtée avant que l'acide mandélique fût complètement estérifié, ou si l'acide racémique était originalement présent en excédent sur le (—) menthyle, un excédent de l'antipode (—) restait dans la partie de l'acide non combinée. Si, d'autre part, les conditions expérimentales étaient telles que l'acide fût complètement estérifié, le produit final consistait alors en parties égales des deux esters diastéréoisomères, bien que ceux-ci fussent formés avec des résultats plutôt frappants, est parfaitement général, et s'applique également à la vitesse de formation. Si nous appliquons ces conceptions à la synthèse de l'acide valérique de Marckwald, nous voyons que ce n'est *qu'après* combinaison de la molécule acide symétrique avec la brucine, que l'atome de carbone  $\boxed{C}$  devient asymétrique.



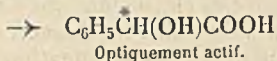
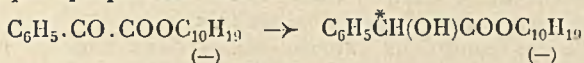
Ici, dans l'expérience en question, il ne s'agit pas de la combinaison d'une base active et d'un acide racémique, et les diastéréoisomères (I) et (II) devraient vraisemblablement être formés en quantités égales. Si maintenant nous éliminons le  $\text{CO}_2$  du mélange équimoléculaire de (I) et (II), on pourrait s'attendre à ce que les deux diastéréoisomères se forment avec des vitesses de réactions différentes. Mais si la décomposition était poursuivie complètement, et sans qu'on l'arrête avant que l'isomère se décomposant le

plus lentement ait libéré tout son  $\text{CO}_2$ , le produit final contiendrait des quantités égales de brucine, (—) valérate de brucine et de valérate de brucine (+), et par conséquent, produira l'acide valérique inactif après décomposition. Dans ce cas, évidemment, aucune synthèse asymétrique n'a été effectuée. Le fait que Marckwald a obtenu effectivement un produit optiquement actif peut toutefois s'expliquer d'une des deux manières différentes :

I. — La décomposition du mélange de (I) et (II) a pu être arrêtée avant que l'élimination complète du  $\text{CO}_2$  aie lieu ; dans ce cas l'activité était vraisemblablement due à une réaction analogue à celle décrite par Marckwald et Mackenzie, et non à une synthèse asymétrique. Nous pourrions remarquer ici que la définition de Marckwald de la synthèse asymétrique, bien que précise, n'a pas été admise, ou de toute façon, a été peut-être mal comprise par divers auteurs qui emploient ce terme d'une façon assez vague et pas dans le sens propre du terme (21). Marckwald et Mackenzie ne considèrent pas des estérifications fractionnées et les saponifications des stéréoisomères qu'ils ont étudiés comme des exemples probants de synthèses asymétriques.

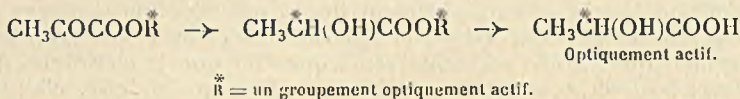
II. — D'autre part, l'activité optique du produit a pu être due à la formation initiale de I et II en quantités inégales suivie d'une élimination complète du  $\text{CO}_2$  des deux diastéréoisomères, et dans ce cas une synthèse asymétrique a été réellement effectuée. Les détails expérimentaux publiés, cependant, ne sont pas suffisants pour nous permettre de dire laquelle des deux hypothèses possibles est correcte ; par suite, nous ne pouvons pas attribuer définitivement la première véritable synthèse asymétrique à Marckwald. En vérité, si Erlenmeyer n'avait pas répété l'expérience, nous serions enclin à dire que le résultat de Marckwald était dû à l'élimination incomplète du  $\text{CO}_2$  ou peut-être à la séparation ou la résolution analytique. Car l'atome de carbone  $\boxed{\text{C}}$  n'étant pas asymétrique jusqu'à ce qu'une combinaison d'un acide et d'une base ait produit une molécule ou de I ou de II, il ne semble pas y avoir une raison valable pour la formation de ces substances en quantités inégales.

Immédiatement après la publication des résultats de Marckwald, Mackenzie a relaté indépendamment la première d'une longue série de synthèses asymétriques indiscutables contre laquelle aucune des objections mentionnées ci-dessus ne peuvent être soulevées. La réduction des esters alpha-cétoniques optiquement actifs (précédemment essayée par Cohen et Whiteley et aussi par Kipping) fut effectuée par le traitement de leurs solutions éthérées avec un amalgame d'aluminium. Un premier essai pour obtenir l'acide mandélique optiquement actif selon la formule suivante :

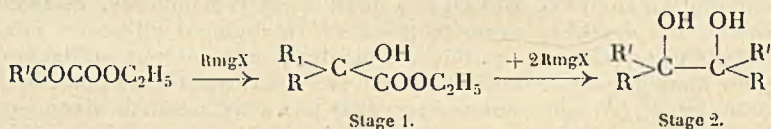


n'a pas réussi, car, malgré le fait que le (—) menthyl (—) mandélate était produit en plus grande quantité que le (—) menthyl (+)

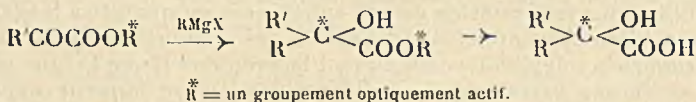
mandélate, la potasse alcoolique utilisée pour saponifier le mélange des esters produit la racémisation, et l'acide résultant était optiquement inactif (22). Cependant on a trouvé plus tard que le résultat voulu s'obtenait en acétylant le mélange ester après réduction de ce dernier et puis en le saponifiant, ce qui donnait un acide mandélique optiquement actif (23), on a trouvé également que les pyruvates d'alcool de (—) menthyle, (—) bornéol et (—) amyle ont tous produit l'acide lactique optiquement actif (24). Généralisant :



L'application d'une méthode totalement différente a aussi contribué à la réalisation de synthèses asymétriques. Auparavant, Grignard (25) avait démontré que, lorsqu'un organomagnésien halogéné réagit sur l'ester d'un acide alpha-cétonique, les réactions se poursuivent en deux stages successifs, dont on peut presque éliminer le second en faisant un choix judicieux des conditions expérimentales.



Après cette réaction, Mackenzie et ses collaborateurs ont expérimenté sur les esters de menthyle, bornyle, amyle, et béta-octyle d'un grand nombre d'acides alpha-cétonique avec divers réactifs de Grignard. En généralisant, la réaction type suivante était réalisée dans chaque cas examiné.

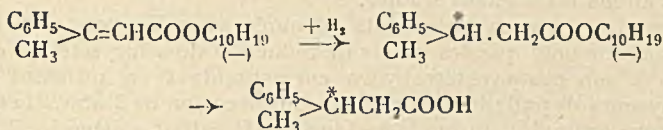


Le nouvel atome asymétrique de carbone C était toujours produit d'une façon unilatérale sous l'influence directrice du radical R alcoolique optiquement actif; et lorsque ce dernier était éliminé plus tard par hydrolyse, il restait un acide glycolique substitué optiquement actif. Environ trente cas différents de ce genre de synthèse asymétrique furent ainsi réalisés.

L'étude des conditions expérimentales dans tous les résultats cités ci-dessus prouvent très clairement que Mackenzie et ses collaborateurs ont soutenu avec raison qu'aucun de leurs résultats ne pouvaient être attribué ni à la saponification incomplète des mélanges des esters optiquement actifs, ni à l'action accidentelle des ferments ou des moisissures, ni à tout autre élément sauf à la syn-

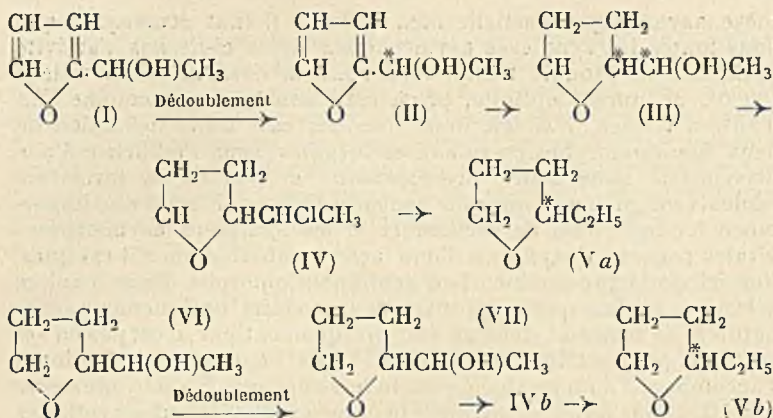
thèse asymétrique partielle bien définie. Il faut remarquer que dans toutes les synthèses asymétriques citées ci-dessus, l'activité optique d'un produit tombe fortement en dessous de la valeur 100 0/0 de pureté optique, là où cette constante est connue. En d'autres termes, il s'agit dans tous ces cas, de la formation de deux énantiomorphes en quantités inégales, sous l'influence d'une dissymétrie moléculaire pré-existante, et pas de la formation exclusive d'un énantiomorphe seulement. Donc, il est d'une importance fondamentale de rechercher si les synthèses asymétriques vitales peuvent s'expliquer d'une façon semblable, ou s'il est question ici de la production d'un seul énantiomorphe d'une manière sélective. Le fait que la plupart des produits optiquement actifs naturels se trouvent dans un état optiquement pur, n'est pas en soi suffisant pour exclure la possibilité que l'antipode prédominant s'accompagne d'un vestige de son inverse optique. En fait, plusieurs investigations ont démontré que la nature unilatérale des synthèses vitales est due seulement à la différence dans la vitesse des réactions par lesquelles les deux énantiomorphes sont synthétisés (ou décomposés) par quelque réactif non symétrique, par exemple un enzyme.

Il est intéressant de noter que Vavon et Jacobowicz (26) ont réalisé récemment une synthèse asymétrique du même type que Cohen et Whiteley avaient essayé auparavant, mais sans succès (*loc. cit.*). Ils ont hydrogéné les esters de l'acide béta-méthyl-cinnamique avec six alcools différents optiquement actifs catalytiquement, en présence du noir de platine; après saponification et élimination des alcools, ils ont obtenu dans chaque cas l'acide béta-phényl-butyrique optiquement actif; par exemple l'ester (—) menthylique a donné :



\* \* \*

Au cours des investigations à propos des rapports entre la constitution chimique et le pouvoir rotatoire, plusieurs alcools secondaires de formule générale  $\text{CH} \cdot \text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$  ont été préparés et dédoublés par Kenyon et ses disciples (27). Dans les composés étudiés auparavant, le radical alcoyl R avait toujours été ou une chaîne ouverte, saturée ou non saturée, ou un radical homocyclique, aromatique ou hydroaromatique. Dans le but de poursuivre des recherches avec un alcool où le groupe R devrait être hétérocyclique, nous avons préparé et séparé le furylméthylcarbinol dans ses formes optiquement actives (28). Ayant obtenu une quantité suffisante de cette substance dans un état optiquement actif, notre intention était de l'utiliser pour un essai de synthèse asymétrique partielle de la façon indiquée sur le schéma suivant (29) :



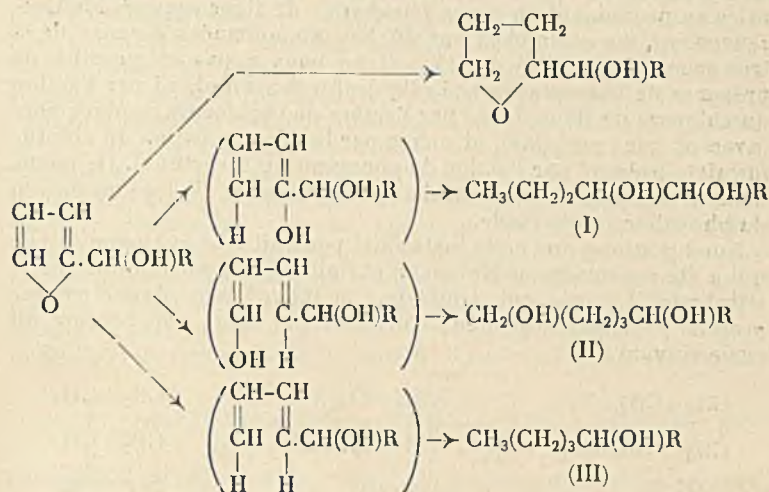
Dans la série de transformation (I)  $\rightarrow$  (II)  $\rightarrow$  (III)  $\rightarrow$  (IV)  $\rightarrow$  (V), l'atome de carbone asymétrique présent en (III) optiquement actif par suite du dédoublement de (I) redevient symétrique dans le passage (IV)  $\rightarrow$  (Va) : par conséquent, l'activité optique de (Va) proviendrait de la création en (III) d'un second atome de carbone asymétrique dont l'activité optique aurait été provoquée par induction au moment de sa formation. Le même composé (Va) pouvait, de plus, être obtenu par la série de réaction (I)  $\rightarrow$  (VI)  $\rightarrow$  (VII)  $\rightarrow$  (Vb) qui comprend le dédoublement des deux formes diastéréoisomères (VI), et la comparaison des pouvoirs rotatoires de (Va) et (Vb) devait montrer l'efficacité de la synthèse asymétrique partielle. Des difficultés expérimentales diverses se rencontrent au cours des travaux que nous allons maintenant étudier.

Dans les travaux précédents effectués avec Kenyon (*loc. cit.*) nous avons noté que les essais de réduction de  $\alpha$ -furylméthyl-carbinol à son composé-tétrahydro correspondant en utilisant des catalyseurs de palladium et platine sous pression de 2 atm. à la température ordinaire, furent sans succès. Il fallait s'attendre à ces résultats, comme on l'a démontré par une longue et soigneuse étude de la réduction catalytique des carbinols alcoylfuryliques qui a été effectuée en Amérique par Roger Adams et ses collègues (30). En utilisant le noir de platine comme catalyseur dans leurs expériences, ils ont trouvé, par exemple, que dans la réduction des carbinols éthyl- et normal butyl-furyliques, la réduction pouvait être effectuée à des pressions comparativement élevées, mais dans chaque cas accompagné de petites quantités de diverses matières parasites, tels que (II), (III) et (IV) dans le schéma ci-dessous.

Dans le cas des travaux envisagés, dans lesquels nous devons utiliser des substances optiquement actives, il était de la plus haute importance d'éviter la production de sous-produits spécialement parce que Pierce et Adams ont trouvé difficile la séparation de ces produits. Nous avons réalisé un dispositif propre à effectuer l'hydrogénation à des pressions comparativement hautes et à des températures élevées. Après avoir fait beaucoup de travaux expé-



rimentaux préliminaires, nous avons découvert, comme il est montré en détail dans la partie expérimentale, que l'utilisation de conditions physiques appropriées et du catalyseur au nickel Raney, a évité la production de tous produits nuisibles.

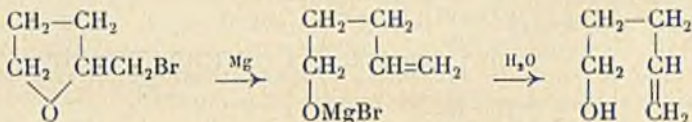


Une démonstration rapide facile et exacte des rapports de configuration entre le carbinol contenant un groupe éthylique ou les carbinols saturés correspondants, est rapidement donnée au moyen de l'hydrogénation catalytique des premiers. Les rotations d'un nombre de carbinols non saturés, et les carbinols saturés correspondants, ont été établies. Quelques-uns sont notés dans le tableau suivant. Un trait significatif de ce tableau réside dans le fait que les rotations des carbinols sont de signe opposé à celui des carbinols saturés dans tous les cas où le groupe éthylique est directement attaché à l'atome de carbone asymétrique, mais la rotation reste dans le même sens lorsque le groupe éthylique est séparé du centre asymétrique par un groupe  $\text{CH}_2$  (32).

Composés éthyléniques	$\begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_7 \\   \\ \text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{OH} \\   \\ \text{CH} \\   \\ \text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \\   \\ \text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{OH} \\   \\ \text{CH} \\   \\ \text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{OH} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH} \\   \\ \text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{OH} \\   \\ \text{CH} \\   \\ \text{CH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{OH} \\   \\ (\text{CH}_2)_2 \\   \\ \text{CH} \\   \\ \text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\   \\ \text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{OH} \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{C} \quad \text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH} \quad \text{CH} \end{array}$
	+ 28°,2	+ 28°,5	+ 4,7°	Lévogyre	+ 17°,2	- 20°,11
Composés saturés	$\begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_7 \\   \\ \text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{OH} \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \\   \\ \text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{OH} \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{OH} \\   \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{OH} \\   \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{OH} \\   \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{OH} \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CH} \quad \text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$
	- 4°,2	- 9°,4°	+ 12,1°		+ 11,8°	+ 3°,71

Le carbinol alpha-furylméthylque, bien qu'il ne tombe pas strictement dans une de ces deux catégories, peut-être considéré comme un cas dans laquelle le centre de non-saturation est séparé par un atome de carbone au carbone asymétrique, et correspond aux règles générales en produisant un corps tétrahydro de signe opposé. Malheureusement, les recherches ont dû être abandonnées à cause de la très grande instabilité de (IV). Il ne nous a pas été possible de préparer le chlorure du  $\alpha$ -tétrahydrofurylcarbinol, ni par l'action du chlorure de thionyle, ni par l'action du trichlorure de phosphore (avec ou sans pyridine), ni même par la décomposition du chloroformiate préparé par l'action du phosgène sur le carbinol. De même nous avons échoué dans l'essai de préparation de l'iodure au moyen de phosphore et de l'iode.

Nous pensons que cette instabilité pourrait être analogue à celle qui a été constatée par Robinson et Smith (33), pour le bromure de tétrahydrofurfuryle qui, traité par le magnésium, donne comme produit principal le pentène-4.01.1, ce qui exige une rupture du cycle suivant :



Une autre difficulté expérimentale que nous avons rencontrée réside dans la grande solubilité inattendue du alpha-tétrahydrofurylméthylcarbinol, qui semble être miscible en toutes proportions avec l'eau.

#### PARTIE EXPÉRIMENTALE.

##### *Préparation de l' $\alpha$ -furyl-méthyl-carbinol.*

Ce carbinol a été obtenu par l'action du bromure de méthylmagnésium sur l'aldéhyde furylique (furfural).

Le dédoublement optique a été effectué par l'intermédiaire des sels de quinidine et de brucine du phtalate acide (voir Duvøen et Kenyon, (*J. Chem. Soc.*, 1936, p. 621).

##### *Préparation du (+) $\alpha$ -tétrahydrofuryl-méthyl-carbinol par hydrogénation catalytique du (-) $\alpha$ -furyl-méthyl-carbinol.*

Après plusieurs essais préliminaires, pour lesquels on a employé un produit inactif, on a finalement utilisé du (-)  $\alpha$ -furyl-méthyl-carbinol dont voici les constantes :

$$n_D^{15} 1.4827, \text{ p. E. } 70^\circ/15 \text{ mm.}$$

$$\alpha_{4420} - 16^\circ, 51, \alpha_{3700} - 20^\circ, 11, \alpha_{3100} - 20^\circ, 81, \alpha_{2400} - 23^\circ, 75, \alpha_{2000} - 28^\circ, 17, \alpha_{1800} - 32^\circ, 31, \alpha_{1320} - 4039. \quad (l, 10 \text{ cm.}; t, 18^\circ).$$

dispersion rotatoire  $\alpha 4358/\alpha 5893 = 1^\circ, 7$  : de l'ordre de grandeur de

ce que l'on trouve couramment pour les alcools secondaires, non saturés (voir Lowry, « Optical Rotary Power », Londres 1935, p. 133).

10 g. de ce carbinol ont été dissous dans 10 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre, puis additionné de 5 g. de nickel de Raney. Le mélange a été agité avec de l'hydrogène sous une pression d'environ 10 atmosphères à 70-80° pendant 10 heures (pour des hydrogénations semblables, voir R. Paul (*Bull. Soc. Chim.* 1937, 4, 846; 1938, 5, 1053). Le tétrahydro-furyl-méthyl-carbinol ainsi formé est excessivement soluble dans l'eau. La seule méthode pour le récupérer d'une solution aqueuse est de le précipiter de la solution avec du carbonate de potassium, puis d'extraire à l'éther. Cette propriété peut être comparée à celle des méthyl-cyclohexanols de Gough, Hunter et Kenyon (*J. Chem. Soc.*, 1926, p. 2052) qui éprouvèrent de grandes difficultés à empêcher ses composés ou leurs dérivés d'absorber l'eau, alors que les alcools non saturés correspondants ne montraient aucune solubilité particulière dans l'eau. Quoi qu'il en soit le (+)  $\alpha$ -tétrahydrofuryl-méthyl-carbinol résultant a les constantes suivantes :

P. E. 68°/17 mm.,  $n_D^{17}$  1.4468.

$\alpha_{435m} + 3^{\circ},00$ ,  $\alpha_{589m} + 3^{\circ},71$ ,  $\alpha_{575m} + 3^{\circ},92$ ,  $\alpha_{540m} + 4^{\circ},43$ ,  $\alpha_{500m} + 5^{\circ},38$ ,  $\alpha_{460m} + 6^{\circ},01$ ,  $\alpha_{435m} + 6^{\circ},54$ .  
( $l$ , 5 cm.;  $t$ , 17°).

Dispersion rotatoire  $\alpha$  4358/ $\alpha$  5893 1.76. Ce dernier résultat est considérablement plus élevé que le chiffre que l'on doit normalement trouvé pour les alcools secondaires saturés; le cycle pentagonal en est probablement la cause.

Analyse	Trouvé	C 61,5	H 10,1	Calculé pour C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	C 62	H 10,2
---------	--------	--------	--------	--	------	--------

Nous avons bien vérifié que le produit obtenu était bien totalement hydrogéné en mettant en évidence d'une part son manque de réactivité vis-à-vis d'une solution de brome dans le tétrachlorure de carbone et d'autre part en constatant l'invariabilité des constantes physiques après avoir tenté une nouvelle hydrogénation pendant 20 heures.

#### *Préparation du phthalate acide du dl- $\alpha$ -tétrahydro-furyl-méthyl-carbinol.*

On a dissous 37 g. d'anhydride phthalique dans 23 g. de pyridine en chauffant; la solution a été ensuite refroidie et on a ajouté à la suspension 29 g. de dl- $\alpha$ -tétrahydro-furyl-méthyl-carbinol. Le mélange a été chauffé sur le bain-marie pendant 6 heures puis versé dans un litre d'eau glacée; ensuite il a été agité mécaniquement et acidifié avec l'acide chlorhydrique jusqu'à virage au rouge congo.

N. B. Ce mode opératoire a été effectivement utilisé par nous pour obtenir l' $\alpha$ -tétrahydro-furyl-méthyl-carbinol racémique à partir de l' $\alpha$ -furyl-méthyl-carbinol inactif.

L'ester huileux précipité fut repris par de l'éther, lavé à l'eau,

séché et amené à sec ; on a ainsi obtenu 63 g. d'ester huileux. Après être resté 3 semaines dans un exsiccateur à vide, la masse a commencé à cristalliser. Celle-ci a été filtrée à la trompe et bien débarrassée des liqueurs-mères par lavage avec de l'éther de pétrole. Les cristaux obtenus avaient un point de fusion de 69-70° qui par recristallisation dans l'éther et l'éther de pétrole est monté à 70-72° : on a dénommé  $\alpha$  cette forme de l'ester phtalique acide.

A partir des liqueurs-mères de la préparation initiale on a obtenu l'autre diastéréoisomère qui, après recristallisation, avait un point de fusion de 62-63° et que nous avons appelé  $\beta$ .

Forme  $\alpha$ -; trouvé par titrage à la soude N/10 P. M. 263  
 Forme  $\beta$ -; ————— 262  
 Calculé pour  $C_{14}H_{16}O_3$ , P. M. 264

Dans les conditions opératoires employées les deux isomères semblent s'être formés en quantités approximativement égales et il était intéressant d'être capable d'isoler les deux formes diastéréoisomériques prédites par la théorie.

*Dédoublement du dl-phtalate acide d' $\alpha$ -tétrahydrofuryl-méthyl-carbinol.*

63 g. de l'isomère  $\alpha$ - (voir ci-dessus) du dl-phtalate acide d' $\alpha$ -tétrahydrofuryl-méthyl-carbinol ont été dissous dans un litre d'acétone, et additionnés de 20 g. de brucine (tout se dissous). La solution a été concentrée à 200 cm<sup>3</sup> par évaporation et a laissé déposer par refroidissement une récolte de cristaux du sel de brucine du (+) ester acide. On a régénéré des eaux-mères un phtalate acide de  $\alpha$ , -14°. Nous donnons ces résultats à titre indicatifs : bien que nous n'ayons pas poussé davantage le dédoublement pour des raisons exposées dans la partie théorique, nous pensons qu'il serait relativement aisément effectué comme indiqué ci-dessus.

*Préparation du dl-acétate de  $\alpha$ -tétrahydro-furyl-méthyl-carbinol.*

3,7 g. du dl-carbinol ont été ajoutés à une solution de 3,2 g. de pyridine dans 4 g. d'anhydride acétique. Le mélange a été chauffé au bain-marie pendant une heure, puis versé dans de l'eau (150 cm<sup>3</sup>). Il s'est séparé une huile que l'on a reprise par l'éther, la solution étherée a été lavée à l'acide chlorhydrique dilué, puis avec une solution de carbonate de sodium et enfin à l'eau. Après avoir séché et éliminé l'éther, on a obtenu une huile de bonne odeur ayant P. E. 97°/25 mm.

Analyse Trouvé C 60,5 H 8,8 Calculé pour  $C_8H_{14}O_3$  C 60,8 H 8,9

*Préparation du phtalate acide d' $\alpha$ -tétrahydro-furyl-méthyl-carbinol.*

On a ajouté 3,2 g. de (+)-carbinol saturé ayant  $\alpha$  5893 + 3°,31 (1,5 cm.) à une suspension de 4 g. d'anhydride phtalique dans 3 g.

de pyridine. Le mélange a été ensuite gardé 3 heures 1/2 à 50°, puis traité de la façon habituelle. L'huile résultante abandonnée dans un exsiccateur à vide montra, au bout d'un mois, une tendance à se séparer en un mélange de cristaux et d'huile. Le tout a été alors redissous dans de l'éther, et le solvant chassé au bain-marie. L'huile résultante a été mise dans un exsiccateur pendant une nuit. Cette huile était douée du pouvoir rotatoire.

$[\alpha]_{5893} + 22^{\circ},35$ ,  $[\alpha]_{5184} + 24^{\circ},30$ ,  $[\alpha]_{5400} + 27^{\circ},51$ ,  $[\alpha]_{4358} + 51^{\circ},41$  ( $l$ , 20 cm.;  $c$ , 83,4 0/0;  $t$ , 18°).

en solution chloroformique.

Nous avons pu séparer de cette huile deux sortes de cristaux : d'abord par précipitation lente d'une solution éthérée par l'éther de pétrole, on obtient des cristaux de point de fusion 71-73° totalement optiquement inactif (forme  $\alpha$ -précédente) puis des eaux-mères des cristaux de point de fusion 67-68° et dextrogyres à la lumière polarisée.

#### BIBLIOGRAPHIE

- (1) Emil FISCHER, *Ber.*, 1894, 27, 3231.
- (2) FISCHER, *Ber.*, 1889, 22, 370; *Annalen*, 1892, 270, 68.
- (3) FISCHER, *Ber.*, 1904, 37, 2436.
- (4) MACKENZIE et VREN, *J. Chem. Soc.*, 1910, 97, 475.
- (5) TIPPENEAU, LÉVY et KAISER, *C. R.*, 1933, 196, 1407.
- (6) SMIRNOV, *Helv. Chim. Acta*, 1920, 3, 177.
- (7) JÄGGER et BLUMENTHAL, *Z. anorg. Chem.*, 1923, 175, 161.
- (8) LIPSCHITZ, *Z. Physik. Chem.*, 1923, 105, 27.
- (9) TSCHUGAEFF et SOKOLOFF, *Ber.*, 1907, 40, 3464; 1909, 42, 55.
- (10) FISCHER, *Ber.*, 1901, 34, 629.
- (11) FISCHER et SLIMMER, *Ber.*, 1903.
- (12) COHEN et WHITELEY, *J. Chem. Soc.*, 1901, 79, 1305.
- (13) KIPPING, *Proc. C. S.*, 1900, 16, 226.
- (14) HARTWALL, Inaug. Dissert. Helsingfors 1904.
- (15) MARCKWALD, *Ber.*, 1904, 37, 349.
- (16) *Ber.*, 1905, 38, 2165.
- (17) COHEN et PATTERSON, *Ber.*, 1904, 37, 1012.
- (18) MARCKWALD, *Ber.*, 1904, 37, 1368.
- (19) ERLENMEYER et LANDSBERGER, *Biochem. Z.*, 1914, 64, 366.
- (20) MARCKWALD et MACKENZIE, *Ber.*, 1899, 32, 2130; 1905, 38, 810; 1906, 39, 8654.
- (21) GARDNER, PERKIN et WATSON, *J.C.S.*, 1910, 97, 1763; Hilditch, A. Concise History of Chemistry (London 1911), p. . — LEUCHS et WUTKE, *Ber.*, 1913, 46, 2426; Annual Reports, 1915, 12, 114, 103. — KOMATSU, *Mem; Coll. Sci. Kyoto*, 1916 (10), 371. — JÄGGER, Lecture of the principle of Symmetry (Amsterdam 1917); 1 st. Edition, p. 290. — WEISS, *Monatsh.*, 1919, 40. — Stereochemistry (London, 1919), p. 43-44; *Annual Reports*, 1920, 17, 74: and various other references.
- (22) *J. Chem. Soc.*, 1904, 85, 1249.
- (23) *J. Chem. Soc.*, 1909, 95, 1105.
- (24) *J. Chem. Soc.*, 1905, 87, 688; *ibid.*, 1909, 95, 544.
- (25) GRIGNARD, *C. R.*, 1902, 135, 627.
- (26) VAVON et JACOBOWICZ, *C. R.*, 1933, 196, 1614.
- (27) KENYON, Papers in the, *J. Chem. Soc. from.*, 1909, 1938.
- (28) DUVEEN et KENYON, *J. Chem. Soc.*, 1936, p. 621.

(29) Denis DUVREN, *C. R.*, 1938, 206, 1974.

(30) PIERCE et ADAMS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1925, 47, 1093. — VOORHIES et ADAMS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1923, 44, 1397. — CAROTHERS et ADAMS, *ibid.*, 1923, 45, 1071. — ADAMS et SHWINER, *ibid.*, 1923, 45, 2171. — KAUFMANN et ADAMS, *ibid.*, 1923, 45, 3029; 1923, 45, 2171. — KAUFMANN et ADAMS, *ibid.* — SCHWINER et ADAMS, *ibid.*, 1924, 46, 1683. — CAROTHERS et ADAMS, *ibid.*, 1925, 47, 1047. — CAROTHERS et ADAMS, *ibid.*, 1924, 46, 1675.

(31) LEVENE et ROTHEN, *J. org. Chem.*, 1937, 1, 95.

(32) *J. Chem. Soc.*, 1936, p. 195.

Pour un aperçu général du problème consulter :

« La synthèse asymétrique », par J. P. MATHIEU, Paris, 1935.

« Asymmetric Synthesis » RITCHIE, St. Andrews, 1933.

« La question de la synthèse asymétrique » BOUSSET, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5, 479.

Collège de France.  
Paris.

Battersea Polytechnic.  
London.

#### N° 14. — Hydrogénation sélective sous pression réduite de l'huile d'Olive et de ses acides gras, par R. ESCOURROU et P. SAVARY.

(23.6.1939.)

Pour montrer la fixation sélective de l'hydrogène sur l'huile d'olive et ses acides gras, on opère sous différents vides, et l'examen des courbes représentant les variations d'indices d'iode (apparition de paliers), laisse voir une sélectivité très marquée, à condition d'hydrogéner sous des pressions suffisamment réduites.

L'un de nous a déjà mis en évidence le double avantage que présente l'hydrogénation des huiles de coprah et d'arachide sous pression réduite (1) :

a) pour un même durcissement, la consommation d'hydrogène est plus faible, par suite de la formation d'acide isooléique solide en proportion plus élevée.

b) le produit obtenu est de meilleure qualité (absence, notamment, de toute « odeur d'hydrogénation » et plus grande digestibilité parce que plus insaturé à degré de durcissement égal).

Nous avons essayé d'étendre ces résultats au cas de l'huile d'olive, dont nous avons également hydrogéné les acides gras.

Les caractéristiques de l'huile primitive étaient :

$$n_D^{20} = 1,4720 \quad d_4^{20} = 0,912$$

Indice d'iode = 88,2      Indice de saponification = 0,912

P. M. moyen des acides gras insolubles 282,6

Acidité 0,1 0/0      Indice de sulfocyanogène = 69,5

Fluorescence jaune en lumière de Wood.

*Mode opératoire.* — 75 g. d'huile (ou d'acides gras) étaient introduits dans un ballon pour distillation dans le vide, avec colonne de

(1) R. Escourrou, *Bull. Soc. chim.*, 1939, 6, 491 et 360.

Vigreux, et additionnés de 10 cm<sup>3</sup> d'une suspension à 30 0/0 de nickel de Raney dans un mélange alcool/éther.

Après avoir chassé ce mélange par chauffage préalable dans le vide, on faisait arriver l'hydrogène dans la masse par un tube (capillaire, ou simplement effilé suivant le cas).

La marche de l'hydrogénation était déterminée par des prises d'essai périodiques, qu'on filtrait pour les séparer du catalyseur, et dont on prenait les indices d'iode.

### I. — Hydrogénation de l'huile.

1°) Dans le vide,  $T=180^{\circ}$ .

Elle est très lente, et nous avons dû ramener le vide successivement de 20 à 50, 100, 150, puis 250 et 380 m/m. Hg., en raison de la difficulté que nous rencontrons à poursuivre la réduction.

Au bout de 36 h. 15, l'indice d'iode n'avait baissé que de 88,2 à 71,1, et cela fait apparaître pour l'huile d'olive une résistance bien plus grande à la fixation de l'hydrogène que dans les cas du coprah et de l'arachide précédemment étudiés, fait déjà observé à la pression ordinaire pour l'huile d'olive, et confirmé ici dans le vide.

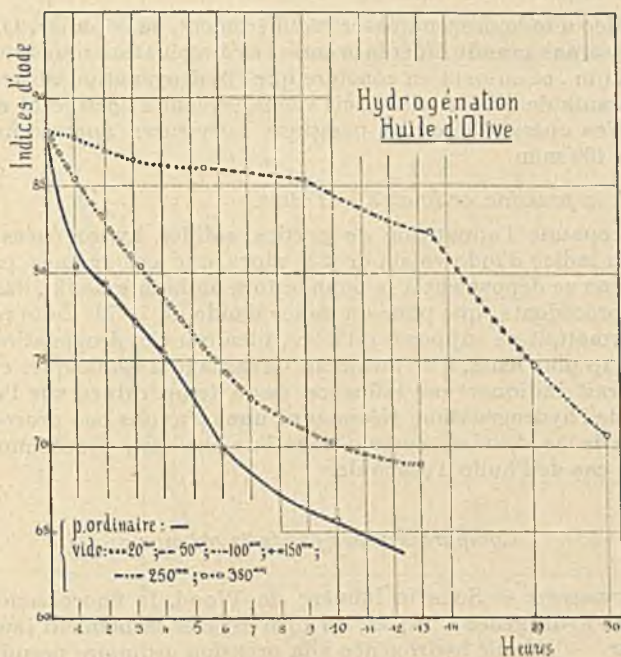


Fig. 1.

L'huile, d'ailleurs, brunit légèrement et la lenteur de l'hydrogénation vers la fin pourrait laisser soupçonner une fatigue du cata-

lyseur, mais cela est également en accord avec l'observation de Boehmer, maintes fois vérifiée depuis, que les acides gras à plusieurs doubles liaisons sont bien plus rapidement hydrogénés que l'acide oléique, et que la dernière étape oléique/stéarique se poursuit avec une vitesse sensiblement ralentie.

La courbe des indices d'iode présente plusieurs paliers, ceux-ci pouvant correspondre à l'hydrogénation des différents glycérides d'acides gras moins saturés que l'acide oléique. Nous avons alors pensé que, dans un deuxième essai, il conviendrait de franchir ces paliers en opérant sous un vide moins poussé :

2°) *Sous 380 m/m., T=180°.*

L'indice d'iode descend un peu moins vite qu'à la pression atmosphérique, ainsi qu'il fallait s'y attendre, mais régulièrement.

La courbe ne fait pas apparaître, cette fois, de sélectivité appréciable ; cette sélectivité était, au contraire, très nette sous des vides plus poussés, à tel point que, sous 20 m/m, par exemple, lorsque les produits les plus insaturés avaient été transformés, il était impossible d'avancer plus loin l'hydrogénation quelle que soit, ensuite, la durée du chauffage.

3°) *A la pression ordinaire, T=180°.*

L'indice d'iode descend assez régulièrement, sans palier. On voit qu'il n'y a pas grande différence entre l'hydrogénation sous 380 m/m. et 760 m/m., et on peut en conclure que l'hydrogénation de certains composants de l'huile n'est, ici, véritablement sélective et exclusive qu'en opérant sous des pressions inférieures approximativement à 100 m/m.

4°) *A la pression ordinaire, T=95°.*

On constate l'apparition de parties solides hydrogénées, déjà pour un indice d'iode voisin de 82, alors que ces mêmes parties solides ne se déposaient à la température ambiante de 18°, dans les essais précédents, que pour un indice d'iode de 78-79. Cette remarque permettait de supposer qu'à 95°, bien que l'hydrogénation soit beaucoup plus lente, il se formerait davantage d'isooléique, et cela semblerait indiquer une influence de la température sur l'orientation de l'hydrogénation. Néanmoins nous n'avons pas procédé au dosage de ce dernier, comme nous l'avions fait, précédemment, dans le cas de l'huile d'arachide.

#### *Comparaison des produits obtenus :*

*Fluorescence.* — Sous la lumière de Wood, la fluorescence des produits hydrogénés à 180° et 760 m/m est très faiblement jaune.

*Odeur.* — L'huile hydrogénée à la pression ordinaire prend facilement une nette odeur de chandelle, dont on ne trouve pas trace dans l'huile hydrogénée à 180°, sous 380 m/m.

*Saveur.* — L'huile primitive avait un goût fruité qu'elle perd rapidement dans le vide. L'huile hydrogénée sous 380 m/m. et celle



hydrogénée sous un vide plus grand ne contractent pas le goût particulier de l'huile hydrogénée à la pression normale.

*Couleur.* — L'huile est en grande partie décolorée dès le début de l'hydrogénation, avant l'apparition de tout dépôt.

## II. — Hydrogénation des acides gras.

Ils ont été préparés par la méthode de Dalican. 200 g. d'huile nous en ont fourni 192 g., pour lesquels nous avons déterminé les caractéristiques ci-dessous :

$$n_{D_4}^2 = 1,4498$$

Indice d'iode = 92,2 P. M. moyen = 292,6.

Fluorescence jaune pâle à la lumière Wood.

1°) *A la pression ordinaire,  $T=180^\circ$ .*

La courbe des indices d'iode descend rapidement sans laisser apparaître de palier (fig. 2).

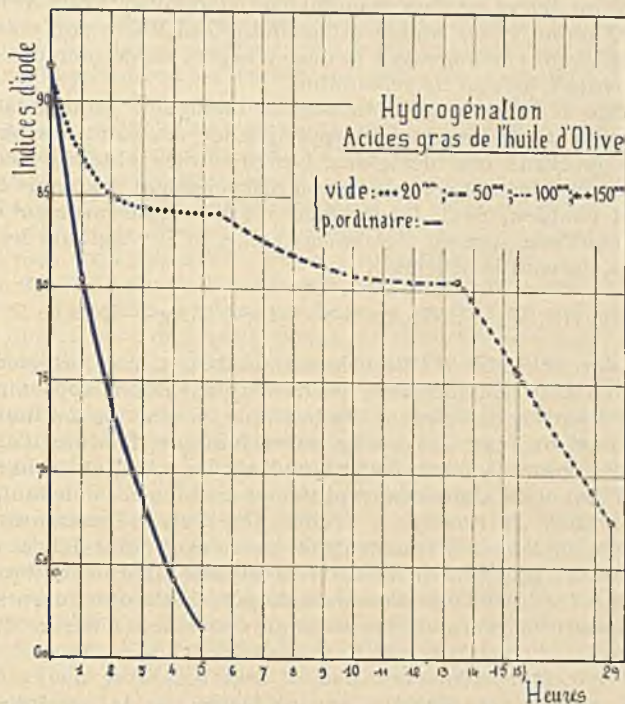


Fig. 2.

2°) *Dans le vide,  $T=180^\circ$ .*

Les pressions et les durées successives d'hydrogénation ont été les mêmes que pour l'huile.

L'allure de la courbe des indices d'iode est assez identique à celle de l'huile et fait ressortir la même sélectivité.

Mais l'on remarque, toutefois, que la fixation d'hydrogène, surtout au début, est nettement plus rapide sur les acides gras que sur l'huile, et cela confirme ce que l'un de nous avait déjà constaté dans le cas des huiles d'arachide et de coprah.

**N° 15. — Microréaction et microdosage de l'argent et du mercure; par G. BOUILLOUX.**

(24.6.1939.)

Cette méthode de microdosage pour l'argent et le mercure est basée sur une réaction chimique bien déterminée, contrairement à beaucoup de dosages colorimétriques qui reposent sur la formation de composés colorés, souvent mal définis chimiquement.

Notre procédé repose sur la réaction des sels d'argent et de mercure sur un dérivé de bleu de méthylène : l'iodomercurate de tétraméthylthionine, corps stable et insoluble qui libère son colorant en quantité proportionnelle à la dose d'argent ou de mercure mise à son contact, à l'état de sel soluble.

*Principe de la méthode.* — Le bleu de méthylène, comme la plupart des colorants basiques, est précipité de ses solutions par les réactifs généraux des alcaloïdes. Les précipités obtenus sont, en général, notablement solubilisés (ou dissociés) par l'eau pure qu'ils colorent en bleu. Seul, l'iodomercurate est rigoureusement insoluble dans l'eau pure ou légèrement acide, et il réagit sur les sels d'argent, suivant le schéma :



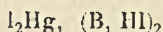
Le colorant libéré à l'état de sel soluble, teinte fortement la liqueur en bleu. En théorie, 1 partie d'argent libère approximativement 3 parties de colorant. En pratique, la réaction est limitée à 80 0/0 environ, car, à l'échelle microchimique, l'iodure d'argent n'est pas rigoureusement insoluble. Mais les résultats sont constants si l'on opère dans des conditions sensiblement constantes.

*Préparation du réactif.* — L'obtention d'un iodomercurate de bleu de méthylène suffisamment pur est le seul point délicat de la méthode. On précipite le bleu de méthylène pharmaceutique en solution à 1 0/0 par l'iodomercurate de potassium obtenu en saturant d'iodure mercurique une solution concentrée d'iodure de potassium.

Pour effectuer la précipitation, il faut employer un excès de réactif, car un excès de bleu serait adsorbé par le précipité et il serait presque impossible d'avoir une eau de lavage incolore; le précipité, lavé longuement, a adsorbé une petite quantité d'iodomercurate de potassium, suffisante pour le rendre insensible à de petites quantités d'argent. On le sensibilise en le lavant sur filtre avec une solution de bleu de méthylène au dix-millième, jusqu'à

filtrat légèrement coloré; on le lave alors à l'eau acétique, puis 2 ou 3 fois, par décantations à l'acide acétique à 40-50 0/0 et on le conserve en suspension dans l'eau légèrement acétique qui doit être tout à fait incolore après dépôt du précipité. Le réactif ne s'altère pas après plusieurs mois de repos (à froid et à l'obscurité). Il devient même d'un emploi plus facile, car les fines particules ont tendance à flocculer, ce qui rend plus rapide le dépôt au cours du dosage.

Le précipité, séché à 100°, semble avoir la composition :



ce qui le classerait dans le groupe II des iodomercurates d'alcoïdes suivant la classification de M. François et L. G. Blanc (1).

Analyse	$I_2Hg$	Bleu de méthylène exprimé en chlorure à $3HI_2O$
Calculé..	35,6	58,5
Trouvé..	34,8	50,8

*Mode opératoire.* — Il faut opérer en milieu peu acide car le réactif cède du colorant aux acides concentrés. Le mieux est d'opérer en milieu acétique à 3-4 cm<sup>3</sup> du liquide à examiner et approximativement neutralisé, on ajoute une goutte d'acide acétique et 5 gouttes de la suspension d'iodomercurate de bleu de méthylène (à quelques pour cent), on agite quelques minutes et on laisse reposer jusqu'à ce que le liquide surnageant soit limpide. On compare alors la coloration à celle obtenue avec des étalons préparés en diluant convenablement du nitrate d'argent N/100. Il est d'ailleurs préférable de reconstituer ces étalons avec du colorant pur. On évite ainsi le dépôt du réactif en excès.

Le dépôt du précipité demande un temps très variable selon le milieu (5 minutes à plusieurs heures). Il faut qu'il soit complet, une opalescence du liquide donne, en effet, des résultats par excès.

*Sensibilité.* — Couleur bleue encore nette (sur fond blanc) avec un gamma d'argent par cm<sup>3</sup>, soit une concentration de 10<sup>-6</sup>. Si l'on admet qu'il faut 1 cm<sup>3</sup> de solution pour effectuer la réaction, on peut déceler ainsi un gamma d'argent. La sensibilité est du même ordre pour le mercure à l'état de sel mercurique mais la proportionnalité entre le colorant libéré et le métal présent, semble moins régulière que pour l'argent. La réaction s'applique aussi aux sels mercureux mais, évidemment, avec une sensibilité deux fois moindre. Le dosage colorimétrique s'applique à des concentrations en argent variant de 1 à 35 gammas par cm<sup>3</sup>. La précision est de 5 à 10 0/0. Elle est maximum entre 5 et 20 gammas par cm<sup>3</sup>.

*Spécificité.* — Il semblerait, *a priori*, que les métaux donnant des iodures insolubles pourraient réagir sur le réactif comme les sels d'argent et de mercure. L'expérience montre qu'il n'en est rien, et les sels de plomb, de cuivre, de palladium, n'ont aucune action. Il en est de même des sels alcalins, alcalino-terreux, de zinc, de cadmium, d'aluminium, de magnésium, de manganèse, de

(1) M. FRANÇOIS et L. G. BLANC, *Bull. Soc. Chim.*, 1922, 31, 1304.

bismuth, d'étain, d'antimoine. La présence de ces métaux en quantité 1000 fois supérieure à celle de l'argent ne modifie pas d'une façon appréciable la sensibilité de la réaction. Les métaux donnant des ions colorés tels que le nickel, le cobalt, le chrome, l'uranium, en quantité notable, faussent forcément les résultats par leur teinte propre, bien qu'ils n'agissent pas sur le réactif. Les sels de cérium, à une concentration assez forte, donnent une coloration fugace, violette, suivie de la libération du bleu. Dilués fortement, ils n'agissent plus. Il est évident que la présence d'anions précipitant le bleu de méthylène ( $\text{CrO}_4^{--}$ ,  $\text{AuCl}_4^-$ ,  $\text{PtCl}_6^{--}$ ,  $\text{FeCy}_6^{----}$ , etc...), rendra le dosage impossible. Il en sera de même des corps libérant l'iode des iodures ( $\text{NO}_3\text{H}$  concentré...  $\text{FeCl}_3$ , etc...).

L'hydrogène sulfuré et les sulfures solubles peuvent également libérer le colorant en détruisant le complexe par sulfuration du mercure.

*Influence des halogènes.* — La présence d'halogène dans la solution fausse les résultats par précipitation de l'argent. Néanmoins, en présence de chlore, on trouve toujours des traces d'argent (1 à 3 gammes par  $\text{cm}^3$ ) car l'insolubilité du chlorure d'argent n'est pas absolue. Cette légère solubilité diminuera notablement la précision d'un microdosage de chlore fait par titrage de l'argent en retour. L'erreur pourra atteindre 25 0/0.

La réaction commune au mercure et à l'argent peut être rendue spécifique par deux essais, le deuxième étant fait après addition d'un peu de chlorure. Dans le cas de l'argent, le deuxième essai est négatif (ou presque).

*Quelques applications.* — Nous avons essayé d'appliquer cette réaction à quelques cas pratiques.

*1<sup>er</sup> Exemple.* — *Identification d'un objet en argent sans le détriorer.* On dépose une trace d'acide nitrique (quelques centièmes de  $\text{mm}^3$ ) puis après quelques minutes, une goutte de réactif. Elle se colore fortement en bleu.

*2<sup>o</sup> Exemple.* — *Dosage des halogènes.* On peut effectuer le dosage habituel des halogènes avec une solution titrée de nitrate d'argent en appréciant le virage par des touches faites en prélevant une suspension très légère (quelques millièmes) du réactif. On peut, par cette méthode, doser un mélange de chlorure et d'iodure sans les séparer, en faisant deux titrages : un premier avec une solution titrée d'argent qui donnera les halogènes totaux, et un deuxième avec une solution titrée de nitrate mercurique qui donnera le titre en iode seulement.

*3<sup>o</sup> Exemple.* — *Dosage de l'argent dans le plomb et ses composés.*

1) Nous avons pu évaluer le titre en argent d'un plomb argentifère à un millième d'argent en dissolvant 0,2 g. de ce plomb dans quelques  $\text{cm}^3$  d'acide nitrique, revenant en milieu acétique, ajustant à 20  $\text{cm}^3$  et ajoutant 5 gouttes du réactif à 4  $\text{cm}^3$  de cette solution.

2) Un nitrate de plomb commercial mis en solution à 20 0/0 et soumis à l'action de l'iodomercurate de bleu de méthylène a donné une concentration en argent de  $10^{-5}$ , c'est-à-dire que ce sel contenait : 0,005 0/0 d'argent.

3) Tous les acétates de plomb commerciaux nous ont donné un titre en argent presque nul. Cela provient d'une notable proportion d'halogènes présente dans ces sels ( $10^{-5}$  en moyenne) et plus que suffisante pour précipiter des traces d'argent de l'ordre de celles trouvées pour le nitrate de plomb ci-dessus.

**N° 16. — Spectres d'absorption. III. Les spectres de l'anthracène, de l'octahydroanthracène et du perhydroanthracène, dans l'ultraviolet, par P. M. HEERTJES et H. I. WATERMAN.**

(29.6.1939.)

L'anthracène chimiquement pur (F.  $216^{\circ},0-216^{\circ},6$  C) fut étudié dans l'hexane. Le spectre et le point de fusion ne se modifiaient pas après un traitement par l'acide sulfurique (concentration 30 0/0), suivi par un lavage avec une solution de HOK dans l'eau (solution 2 fois normale) et après deux recristallisations dans le toluène.

Vu l'absorption très intense de l'anthracène, surtout aux environs de  $252 \text{ m}\mu$ , il sera permis de supposer, que le spectre en question est bien le spectre de l'anthracène. Dans la fig. 1 ce spectre (mesuré par M. A. C. Cranendonk) est représenté par la courbe I. La forme de cette courbe est conforme à celle de Radulescu et Ostrogovich (1); la hauteur diffère pourtant considérablement (une unité en  $\log E$ ). Il s'agit probablement d'une erreur, faite par les chercheurs mentionnés; la courbe de Pestemer et Cecelsky (2) se trouve bien en effet de la même hauteur que la nôtre. Cependant la forme de la courbe de Pestemer et Cecelsky diffère un peu de la nôtre; les petits sommets à  $\lambda = 310$  et  $324 \text{ m}\mu$  y manquent.

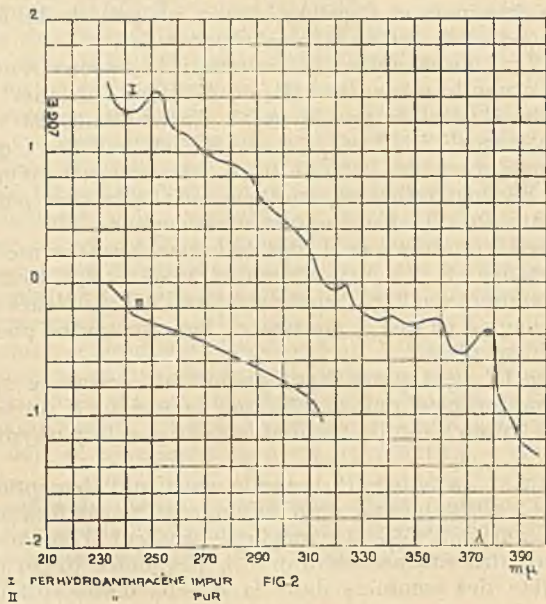
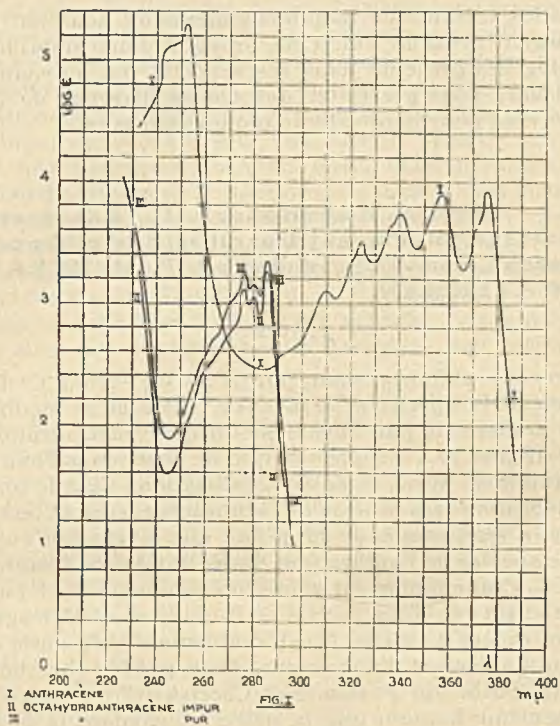
Dans la fig. 1 on trouve en même temps le spectre d'absorption de l'octahydroanthracène (II et III) étudié dans l'hexane.

La courbe II (établie par M. A. C. Cranendonk) est le spectre d'une substance (F.  $71-72^{\circ}$  C,  $n_D^{20} = 1,5364$ ,  $d_4^{20} = 0,9684$ ), qui restait après lavage avec de l'alcool froid (96 0/0 en vol.) d'un produit formé par hydrogénation de l'anthracène; opération pendant laquelle 8,3 atomes d'hydrogène furent consommés.

La courbe III (établie par M. W. Folkersma) représente le spectre d'une substance (F.  $72^{\circ},9$  C,  $n_D^{20} = 1,5372$ ,  $d_4^{20} = 0,9703$ ) (3), préparée d'une manière analogue, mais recristallisée plusieurs fois dans l'éthanol, jusqu'à ce que le spectre et les constantes mentionnées ne se modifient plus.

La courbe III peut alors être considérée comme le spectre de l'octahydroanthracène pur, tandis que la courbe II se rapporte à un produit impur, souillé probablement par le perhydroanthracène.

Dans la fig. 2, la courbe II donne le spectre d'absorption (établi par M. A. C. Cranendonk) d'un mélange de perhydroanthracènes (F.  $45-60^{\circ}$  C,  $n_D^{25} = 1,4685$ ). Ce mélange provient d'une hydrogénation de perhydroanthracènes (impurs), prolongée jusqu'à disparition complète des sommets dans la courbe d'absorption, ce qui

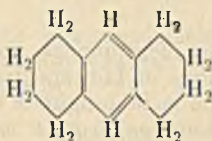


prouve qu'aucune trace d'anthracène ou d'octahydroanthracène n'est plus présente. La courbe II de la fig. 2 montre aussi tout le caractère du spectre d'absorption d'un carbure d'hydrogène cyclique saturé, comme par exemple le cyclo-hexane.

Il est pourtant possible, comme pour tous ces hydrocarbures saturés, que la présence de quantités minimales d'impuretés non aromatiques ait encore une influence sur la hauteur et l'inclinaison de la courbe. A savoir en ce cas spécial, qu'il s'agit d'un mélange d'isomères.

Le mélange de perhydroanthracènes impurs mentionné donne un spectre d'absorption représenté par courbe I dans la fig. 2. Les sommets aux longueurs d'ondes  $\lambda$  voisines de 252, 324, 357 et 378  $\mu$  montrent que ce produit est sans doute contaminé par l'anthracène, tandis que la partie de la courbe aux environs de 275  $\mu$  (attendu que dans la courbe de l'anthracène se trouve à cette place un minimum) fait supposer la présence d'octahydroanthracène. Cependant la quantité d'anthracène, présente dans le produit en question (calculée à l'aide du  $\log E$  du sommet à 252  $\mu$ ), est très faible, à savoir environ 0,01 0/0.

En examinant la courbe de l'octahydroanthracène (courbe III fig. 1), la première impression est que le produit en question ressemble comme caractère à un alcoyl-benzène (4). D'après G. Schroeter (5) l'octahydroanthracène en effet serait un produit benzénique, de structure :



Cependant il y a une différence entre la courbe III et celle des benzènes alcoylés; la courbe III est déplacée vers des longueurs d'onde plus grandes et a des valeurs plus élevées pour  $\log E$ .

Ce déplacement peut être le corrolaire du fait, que dans l'octahydroanthracène les groupes « alcoyles » sont fixés chacun en deux places dans le noyau benzénique.

Pour étudier cette question plus profondément, il sera utile de comparer, au sein de l'hexane d'une part, les spectres du *n*-butylbenzène et du tétrahydronaphtalène (6), d'autre part ceux du di-*n*-butylbenzène et de l'octahydroanthracène. Malheureusement dans la littérature on ne trouve pas le spectre du dibutylbenzène. Néanmoins, si l'on considère l'analogie, qui existe entre les spectres d'absorption des alcoylbenzènes, trouvés dans la littérature (4) avec celui du *n*-octadécylbenzène ( $F. 32^{\circ}, 8 C, n_D^{20} = 1,4730, n_D^{23,5} = 1,4600, d_4^{20} = 0,8437, d_4^{21,5} = 0,8224, \sigma 50^{\circ} C = 30,85$  (7), étudié dans l'hexane avec la collaboration de M. D.W. van Krevelen (fig. 3), on est amené à prendre au lieu du spectre du dérivé dibutylé celui du diméthylbenzène.

En rapport avec la structure supposée de l'octahydroanthracène et l'effet dirigeant du groupe CH<sub>3</sub> vers les places *o.* et *p.* nou

avons pris des trois xylènes le méta-xylène (8) comme dialcoylbenzène.

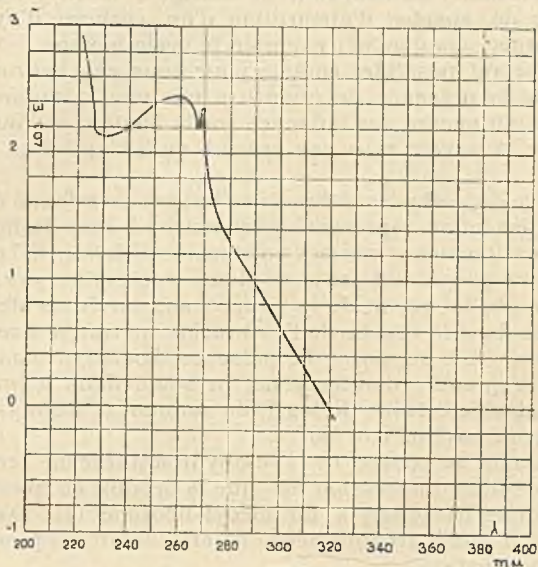


FIG 3  
m OCTADÉCYL BENZÈNE

Des quatre substances mentionnées nous avons examiné la partie la plus caractéristique de leur spectre d'absorption, c'est-à-dire le sommet aigu situé à la longueur d'onde la plus grande. Dans le tableau ci-dessous on trouve la position du sommet aigu :

	$\lambda$ en $m\mu$	Différence	log E	Différence
1) n. butylbenzène.....	269	} 5	2,36	} 0,52
2) Tétrahydronaphtalène.	274		2,88	
3) m. xylène.....	273	} 12	2,36	} 0,99
4) Octahydroanthracène.	285		3,35	

La différence que l'on observe entre 1) et 2) indique, que lorsque dans le butylbenzène le groupe butyle est fixé à deux places en position ortho dans le noyau benzénique, il en résulte que la courbe d'absorption dans l'ultraviolet se déplace vers des longueurs d'onde plus grandes et vers des valeurs plus grandes pour log E. Alors par la cyclisation du groupe butyle la substance est donc devenue optiquement moins saturée, probablement par suite d'une tension causée par la formation du cycle saturé.

Les différences entre 3) et 4) qui sont presque deux fois plus grandes que celles entre 1) et 2), démontrent que selon toute apparence dans l'octahydroanthracène se trouvent deux de ces groupes cycliques saturés. Ce fait est d'accord avec la formule de Schroeter pour l'octahydroanthracène, représentant deux groupes butyle, chacun d'eux étant fixé à deux places en position ortho dans un noyau benzénique.



Il nous a semblé utile de signaler les régularités mentionnées. Néanmoins il sera nécessaire de vérifier les faits constatés par un plus grand nombre d'observations sur des hydrocarbures analogues. Les auteurs s'occupent de ce problème.

### BIBLIOGRAPHIE

- (1) D. RADULESCU et G. OSTROGOVICH, *Ber.*, 1931, 64, 2239.
- (2) M. PESTEMER et J. CECELSKY, *Sitzungsber. Ak. Wiss. Wien.*, (11b), 1931, 140, 541.
- (3) Pour une description plus précise des conditions de la préparation des substances en question et des produits analogues mentionnées ci-dessous, comparez : H. I. WATERMAN, J. J. LEENDERTSE et A. C. CRANENDONK, *Rec. Trav. Chim.*, 1939, 58, 83.
- (4) M. PESTEMER et GÜBITZ, *Sitzungsber. Ak. Wiss. Wien*, 1934, 143, 340.
- (5) G. SCHROETER, *Ber.*, 1924, 57, 2003.
- (6) R. A. MORTON et A. J. A. DE GOUVELA, *J. Chem. Soc.*, 1934, p. 916.
- (7) H. I. WATERMAN, J. J. LEENDERTSE et D. W. VAN KREVELEN, *J. Inst. Petr. Techn.*, 1939 (va paraître bientôt).
- (8) KLINGSTEDT, Documentation, Critical Tables V, p. 361.

(Delft, Laboratoire de Chimie Industrielle  
de l'Ecole Polytechnique Supérieure, Mai 1939.)

### N° 17. — Sur l'acide paracyclohexylphénoxyacétique et quelques-uns de ses dérivés, par MM. Daniel BODROUX et André CHATENET.

(3.7.1939.)

L'acide paracyclohexylphénoxyacétique s'obtient avec un bon rendement en faisant agir à chaud un monochloracétate alcalin sur le paracyclohexylphénate de sodium en solution alcoolique, puis en traitant par ClH le produit de la réaction ; ses sels d'ammonium, de sodium, de baryum, de cuivre et d'argent ont été préparés. Les alcools méthylique et éthylique ne réagissent pas sur cet acide en présence d'un deshydratant, mais les esters correspondants se préparent facilement par double décomposition entre le sel d'argent et les iodures de méthyle et d'éthyle. L'amide s'est formée dans l'action à chaud de l'ammoniac sur le paracyclohexylphénoxyacétate de méthyle en solution hydroalcoolique.

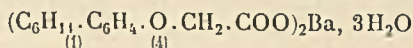
L'un de nous ayant indiqué une méthode d'obtention facile du paracyclohexylphénol (1) et disposant d'une quantité importante de ce corps nous l'avons utilisée pour préparer l'acide paracyclohexylphénoxyacétique et quelques-uns de ses dérivés.

(1) *Ann. Chim.* [X], tome XI, pages 550 et suivantes.



Nous avons déterminé la teneur en acide organique en le déplaçant, d'un poids connu de sel, par l'acide chlorhydrique. Le précipité formé, lavé, filtré, puis dissous dans l'alcool a été dosé à l'aide d'une solution alcoolique de soude titrée.

*Paracyclohexylphénoxyacétate de baryum.*

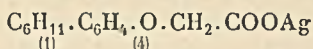


Ce corps a été obtenu par double décomposition entre une solution chaude du sel de sodium et une solution neutre de chlorure de baryum.

Le précipité après lavage pour éliminer l'excès de chlorure a été dissous dans l'eau chaude; par refroidissement le sel a cristallisé en fines aiguilles blanches.

Analyse	Trouvé	Calculé pour $(\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_2)_2\text{Ba}, 3\text{H}_2\text{O}$
$\text{H}_2\text{O}$	7,90-8,16	8,21
Ba	20,03-20,81	20,88

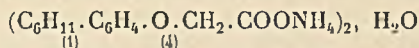
*Paracyclohexylphénoxyacétate d'argent.*



Préparé par double décomposition entre le sel de sodium et le nitrate d'argent, il se présente sous la forme d'une poudre blanche, insoluble dans l'eau, se colorant à la lumière.

Analyse	Trouvé	Calculé pour $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{Ag}$
Ag	31,18-31,17-31,25	31,65

*Paracyclohexylphénoxyacétate d'ammonium.*



Ce sel a été préparé en ajoutant goutte à goutte de l'ammoniaque, à l'acide en suspension dans l'eau chaude, jusqu'à dissolution. On fait bouillir pour chasser l'excès d'ammoniaque.

Le solide qui s'est déposé par refroidissement, a été purifié par une nouvelle cristallisation dans l'eau. Les paillettes blanches ainsi obtenues chauffées à 100° perdent de l'eau et de l'ammoniac; ayant dosé ce dernier corps dans le sel brut et dans le sel maintenu à 100° jusqu'à constance de poids, nous avons pu comme il suit déterminer le pourcentage d'eau.

Pour cent :

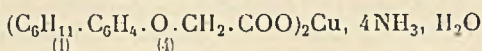
Perte de poids à 100°		
Eau et partie de l'ammoniac .....	6,90	7,08
Ammoniac fixe à 100°.....	3,07	3,07
	9,97	10,15
Eau et ammoniac totaux.....	9,97	10,15
Moyenne.....	10,06	
Ammoniac total.....	6,21	

100 parties de sel brut contiennent donc :  
 $10,06 - 6,21 = 3,85$  d'eau de cristallisation.

La composition du sel est la suivante :

	Trouvé	Calculé pour $(C_{11}H_{17}O_2NH_2)_2, H_2O$
$H_2O$	3,85	3,46
$NH_3$	6,21	6,54
Analyse		
C	64,53-64,58	64,61
H	8,57-8,50	8,46

*Paracyclohexylphénoxyacétate de cuivre ammoniacal.*



Nous avons préparé ce sel en dissolvant 5 g. d'acide dans une solution contenant 10 0/0 d'ammoniaque, puis en ajoutant, au liquide chauffé à 80°, un excès d'une solution ammoniacale de sulfate de cuivre.

Il se forme presque immédiatement au sein du liquide de grandes lamelles bleues, brillantes. Celles-ci après décantation et lavage à l'eau ammoniacale (l'eau pure les hydrolyse) ont été essorées avec soin, puis séchées à l'air. Elles ont donné à l'analyse les résultats suivants :

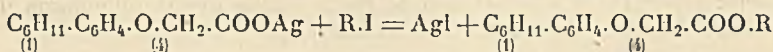
Analyse	Trouvé	Calculé pour $(C_{14}H_{17}O_2)_2Cu, 4NH_3, H_2O$
$NH_3$	10,67-10,70	11,02
$H_2O$		2,93
Perte de poids à 100° .	13,93-13,94	13,95
Cu.....	10,20-10,26	10,32

En chauffant ce sel pendant 15 heures à 100° il perd la totalité de son ammoniac et de son eau de cristallisation. Le produit résiduel (lamelles vertes) est le paracyclohexylphénoxyacétate de cuivre anhydre.

Analyse	Trouvé	Calculé pour $(C_{14}H_{17}O_2)_2Cu$
C	62,65	63,39
H	5,80	5,30
Cu	11,87-11,92	12,01

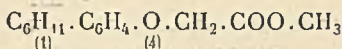
Les éthers méthylique et éthylique de l'acide paracyclohexylphénoxyacétique n'ont pu être obtenus par l'action directe de l'acide et de l'alcool en présence d'un déshydratant.

Pour les préparer nous avons fait agir sur le paracyclohexylphénoxyacétate d'argent l'iodure de méthyle et l'iodure d'éthyle.



Aucun dissolvant n'a été utilisé.

*Paracyclohexylphénoxyacétate de méthyle.*



Le mélange de :

Sel d'argent.....	6,5 g.
Iodure de méthyle.....	5,0 g.

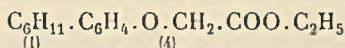
a été laissé 2 heures en contact à la température du laboratoire, puis additionné de 10 cc. d'éther; après filtration le solide resté sur le filtre (iodure d'argent) a été lavé à plusieurs reprises avec un peu d'éther.

L'évaporation de ces solutions étherées a laissé comme résidu un composé solide qui, dissous à chaud dans l'alcool à 50°, s'est déposé par refroidissement en longues aiguilles blanches fusibles à 39°.

Le rendement de l'opération a été presque théorique (97 0/0).

Analyse	Trouvé	Calculé pour $C_{14}H_{17}O_2 \cdot CH_3$
C	72,00 - 72,31	72,58
H	8,13 - 8,05	8,06
P. M. (dans $C_6H_6$ )	245	248

*Paracyclohexylphénoxyacétate d'éthyle.*



Le mode opératoire a été le même que précédemment, avec cette différence que nous avons mis en œuvre 6,5 g. d'iodure d'éthyle.

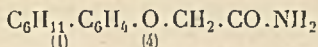
L'ester obtenu, avec un rendement de 96 0/0, a cristallisé dans l'alcool à 50° en lamelles blanches fusibles à 32°.

Analyse	Trouvé	Calculé pour $C_{14}H_{17}O_2 \cdot C_2H_5$
C	73,17 - 73,09	73,28
H	8,32 - 8,41	8,39
P. M. (dans $C_6H_6$ )	254	262

Quand on fait agir l'ammoniac sur un ester composé on obtient une amide.

Nous avons appliqué cette réaction à une solution de 6,5 g. d'ester méthylique dans 10 g. d'alcool à 50°, chauffée au voisinage de l'ébullition, en la saturant de gaz ammoniac. L'amide moins soluble que l'ester dans l'alcool chaud, s'est déposée partiellement en fines aiguilles blanches et la cristallisation a été complète à la température du laboratoire. Les cristaux filtrés, lavés avec de l'alcool à 30°, puis séchés à l'air, fondent à 169-170°.

C'est la *Paracyclohexylphénoxyacétamide* :



Analyse	Trouvé	Calculé pour $C_{14}H_{17}O_2 \cdot NH_2$
N	5,97	6,00

(Faculté des Sciences de Poitiers,  
Laboratoire de Chimie Organique.)

**N° 18. — Sur la chloroalcoylation des éthers oxydes phénoliques. Synthèse des méthoxystyrolènes (Mémoire n° 1); par Raymond QUELET.**

(5.7.1939.)

L'anisol et ses homologues se condensent avec les premiers termes des aldéhydes aliphatiques, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, d'après la réaction :

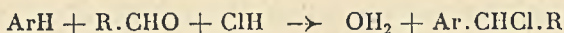


On obtient ainsi des  $\alpha$ -chloroalcoylanisols, composés très actifs, ayant une grande tendance à se condenser sur eux-mêmes et qui ne peuvent être isolés à l'état pur.

Traités par la pyridine, ils perdent ClH en donnant les méthoxystyrolènes correspondants.

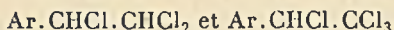
Dans ce premier mémoire, on étudiera plus spécialement la condensation de l'anisol avec l'éthanal, le propanal et les butanals, ainsi que l'utilisation des chlorures obtenus pour la préparation synthétique des vinylianisols qui en dérivent par élimination de ClH.

Si la littérature chimique est relativement riche en travaux sur la chlorométhylation des composés benzéniques, il ne semble pas qu'il ait été fait mention, avant la publication de mes premiers résultats (1), d'essais positifs ayant permis de réaliser directement la synthèse des dérivés  $\alpha$ -chloroalcoylés par mise en œuvre de la réaction :



La condensation de l'aldéhyde acétique avec divers composés benzéniques a fait l'objet de quelques notes (2); mais dans tous ces travaux, la réaction, effectuée en présence d'acide chlorhydrique concentré ou d'acide sulfurique, ne conduit qu'à des dérivés de l' $\alpha$ -méthyldiphénylméthane.

Assez récemment, Chattaway et Calvet (3), Chattaway et Farinbolt (4) ont étudié la condensation des aldéhydes dichloracétique et trichloracétique avec quelques composés phénoliques. En opérant en présence d'acide chlorhydrique, ils ont obtenu des chlorures des types :



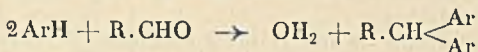
(1) R. QUELET, *Bull. Soc. Chim.*, 1934, 1, 905; *C. R.*, 1934, 199, 150 et 1936, 202, 956.

(2) CLAUZ et TRAINER, *Ber.*, 1886, 19, 3009. — LUNJAK, *J. Phys. Chim. Russe*, 1904, 36, 301. — ZINCKE, *Ann.*, 1889, 255, 363. — FISCHER et CASTNER, *J. prakt. Chem.*, 1910, 80, 280.

(3) CHATTAWAY et CALVET *J. Chem. Soc.*, 1928, 133, 2913.

(4) CHATTAWAY et FARINBOLT, *J. Chem. Soc.*, 1931, 11 1828.

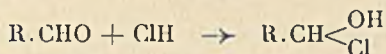
La méthode utilisée par ces auteurs consiste à chauffer le mélange renfermant l'aldéhyde chloré avec l'acide chlorhydrique concentré. Dans ces conditions, seuls les aldéhydes dichloracétique ou trichloracétique, qui ont une activité très fortement atténuée par la présence en  $\alpha$  de deux ou de trois atomes de chlore, peuvent conduire à la réaction envisagée. Les aldéhydes simples, par contre, se résinifient ou fournissent des dérivés du diphenylméthane par une réaction de déshydratation :



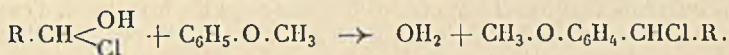
Dans le cas particulier des éthers-oxydes phénoliques, j'ai pu généraliser la réaction de chloro-alcoylation en saturant par le gaz chlorhydrique, un mélange d'éther phénolique et d'aldéhyde par un courant de gaz chlorhydrique, en présence ou sans catalyseur de déshydratation.

Les essais, qui ont porté sur les aldéhydes acétique, propionique et butyrique, montrent que la substitution s'effectue surtout en para par rapport au radical  $\text{OCH}_3$ , ou en ortho, lorsque la position para est déjà occupée par un premier substituant.

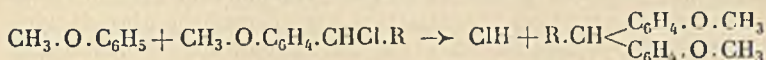
Pour expliquer le mécanisme de la réaction, on peut admettre que, dans une première phase, il y a d'abord fixation d'une molécule d'acide chlorhydrique sur la fonction aldéhyde et formation d'un alcool chloré :



Ce dernier, étant très instable (5), se condense aussitôt avec l'éther-oxyde phénolique, par exemple avec l'anisol, pour donner le dérivé  $\alpha$ -chloralcoylé :



Cette condensation est plus rapide si on ajoute un catalyseur de déshydratation : chlorure de zinc ou acide phosphorique; mais, dans ces conditions, il apparaît toujours des proportions importantes de diméthoxy- $\alpha$ -alcoyldiphénylméthane qui résulte de l'élimination d'une molécule d'acide chlorhydrique entre le chlorure initialement formé et l'anisol non transformé :



La préparation est assez délicate à conduire, en raison de l'extrême activité des chlorures formés et les conditions à réaliser pour obtenir un rendement notable sont variables suivant la nature de

(5) Celui qui dérive de l'aldéhyde acétique :  $\text{CH}_3\text{-CH} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{Cl} \end{array}$  a pu être isolé : HANRIOT, *Ann. Chim.*, 1882, 22, 220.

d'aldéhyde envisagé et dépendent, d'autre part, pour un aldéhyde donné, de la constitution de l'éther-oxyde phénolique mis en œuvre.

L'aldéhyde acétique peut être utilisé avantageusement pour chloroétyler l'anisol et ses homologues; les rendements sont en général de l'ordre de 40 0/0. La saturation par ClH doit, dans tous les cas, être effectuée à une température inférieure à 30°, car à partir de 35° l'aldéhyde acétique se résinifie rapidement sous l'action de l'acide chlorhydrique.

Le propanal donne de moins bons résultats: la réaction, toutes choses égales d'ailleurs, est beaucoup plus lente qu'avec l'éthanal et, d'autre part, les chlorures qui prennent naissance sont plus actifs encore que les dérivés  $\alpha$ -chloro-éthylés et se transforment rapidement en produits supérieurs.

Le butanal normal, par contre, se comporte très bien dans la réaction de chloroalcoylation. Il ne se résinifie pas comme l'éthanal lorsque la température s'élève et on peut prévoir qu'il sera possible de généraliser largement son emploi; je pense qu'on doit pouvoir l'employer pour préparer synthétiquement les dérivés  $\alpha$ -chlorobutylés de certains carbures aromatiques.

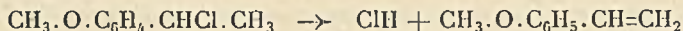
L'isobutanal, avec lequel j'ai fait un certain nombre d'essais ne semble pas convenir pour réaliser la synthèse des méthoxy  $\alpha$ -chloroisobutylbenzènes. Traité par l'acide chlorhydrique, il donne des produits de condensation complexes dont l'étude complète n'a pas encore été faite.

L'aldéhyde isoamylique semble susceptible de se prêter à la condensation envisagée, mais n'ayant pas fait jusqu'alors l'étude systématique de la réaction, il ne m'est pas possible de donner des précisions à son sujet.

Les composés  $\alpha$ -chloroalcoylés dérivant des éthers-oxydes phénoliques sont peu stables et se condensent sur eux-mêmes avec une extrême facilité. Il importe d'effectuer tous les lavages à l'eau glacée et de ne pas les abandonner à eux-mêmes surtout en milieu anhydre.

Ils ne peuvent être distillés même sous pression réduite; ils perdent ClH en donnant une faible proportion de vinyanisols et surtout des résines.

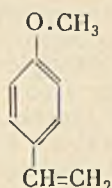
Cette instabilité, si elle rend impossible la purification de ces chlorures, n'est pas un obstacle à leur utilisation. Employés immédiatement, à l'état brut, après un lavage convenable, ils constituent des matières premières très actives pouvant être utilisées avantageusement pour la réalisation d'un certain nombre de synthèses. En particulier, par simple déchlorhydratation, ils conduisent aux vinyanisols:



Dans le présent mémoire, j'envisagerai successivement la chloroéthylation, la chloropropylation et la chlorobutylation de l'anisol et je montrerai l'utilisation des chlorures obtenus pour la synthèse du para-vinyanisol, de l'anéthol et du para-méthoxy  $\Delta_1$ -buténylbenzène.

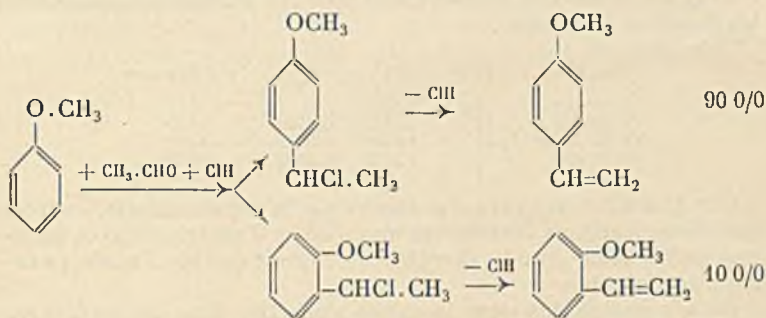


I. — Chloroéthylation de l'anisol :  
Synthèse du *para*-méthoxystyrène ( $C_9H_{10}O$ ).



La chloroéthylation de l'anisol fournit un mélange renfermant environ 90 0/0 de *para*-méthoxy  $\alpha$ -chloroéthylbenzène et 10 0/0 de l'isomère ortho. La déchlorhydratation, qui s'effectue très facilement par la méthode de Klages (6), par action de la pyridine à une température voisine de 115°, fournit du *para*-méthoxystyrène souillé d'une faible proportion d'ortho-méthoxystyrène. Une série de cristallisations à basse température permet d'isoler le paravinyl-anisol pur.

La série des transformations effectuées est la suivante :



a) *Chloroéthylation de l'anisol.* — Dans un mode opératoire indiqué précédemment, la chloroéthylation avait été effectuée en présence de chlorure de zinc, au sein d'un diluant inerte, tel que l'éther de pétrole (7). Depuis lors, j'ai amélioré notablement les rendements en supprimant le chlorure de zinc et le diluant.

Dans une fiole conique (Erlenmeyer) en pyrex, de 1 litre, muni d'un agitateur, on introduit 220 g. (2 molécules) d'anisol, 88 g. (2 molécules) de paraldéhyde acétique et 150 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique concentré. On refroidit extérieurement le mélange, et, l'agitateur étant mis en marche, on sature par un courant de gaz chlorhydrique. La température est maintenue au voisinage de 5° pendant toute la saturation dont la durée est de deux heures et demie environ.

Le produit obtenu est traité par la glace, extrait à l'éther de

(6) KLAGES, *Ber.*, 1903, 36, 3592.

(7) R. QUELET, *C. R.*, 1934, 199, 150; *Bull. Soc. Chim.*, 1934, 3, 905.

pétrole et lavé à plusieurs reprises à l'eau glacée. La solution éthérée, après sa séparation des eaux de lavage, doit être utilisée sans délai, après avoir été séchée rapidement par agitation avec du sulfate de sodium anhydre si les transformations ultérieures l'exigent.

b) *Passage au vinylanisol* ( $C_9H_{10}O$ ). — La solution précédente est séchée sommairement, puis mélangée à 200 g. de pyridine dans un ballon muni d'un thermomètre plongeant dans le liquide et d'un réfrigérant descendant. On chauffe ensuite doucement au bain d'huile de façon à chasser d'abord l'éther de pétrole et à porter finalement la température du mélange au voisinage de  $115^\circ$ . On maintient le chauffage à cette température pendant 6 heures.

Le produit est ensuite traité par l'acide chlorhydrique étendu, jusqu'à réaction acide, lavé à l'eau, extrait à l'éther et fractionné par distillation sous pression réduite.

On obtient environ 55 g. d'anisol n'ayant pas réagi, puis 100 g. d'une fraction  $E_{b_{16}}$  :  $91-94^\circ$  qui renferme le vinylanisol : il reste 70 g. de produits supérieurs passant à  $203-204^\circ$  sous 10 mm.

La fraction principale est constituée par un mélange renfermant environ 90 0/0 de para-vinylanisol et 10 0/0 d'ortho.

90 g. de ce produit, soumis à une nouvelle distillation, ont fourni les fractions suivantes :

$E_{b_{17}}$ , mm.	Poids	$n_D^{18}$	$d_4^{19}$	Point de fusion
(1) $90^\circ-92^\circ$	5 g.	1,560		
(2) $92^\circ-92^\circ,5$	12	1,5620	0,9998	— $15^\circ$
(3) $92^\circ,5-93^\circ$	38	1,5622	0,9992	— $10^\circ$
(4) $93^\circ-94^\circ$	30	1,5623	0,9990	— $6^\circ$

Oxydées à la température ordinaire par le permanganate, les trois premières fractions fournissent un mélange d'acides ortho et para-méthoxybenzoïques ; la dernière ne fournit que de l'acide para-méthoxybenzoïque.

La séparation des deux isomères s'effectue dans de meilleures conditions par une série de cristallisations et d'essorage à basse température. On isole ainsi, à partir des trois dernières fractions, 60 g. de para-vinylanisol pur (8). Il présente les constantes suivantes :

$$F. : 2^\circ \quad E_{b_{17}} : 94^\circ \quad n_D^{15} = 1,5640 \quad d_4^{15} = 1,002$$

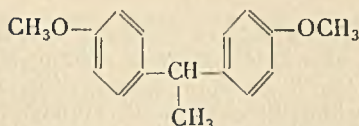
Comme la plupart des vinylbenzènes, il est peu stable et se polymérise spontanément à la température ordinaire ; très fluide lorsqu'il est fraîchement distillé, il devient rapidement visqueux et au bout de quelques mois il est complètement solidifié en une masse vitreuse.

Le liquide incristallisable obtenu après séparation du paravinylanisol est un mélange qui renferme encore une proportion importante de ce corps. En effet, l'analyse est bien en accord avec la

(8) Ce corps a été décrit par plusieurs auteurs : PERKIN, *J. Chem. Soc.*, 1878, 33, 214. — KLAGES, *loc. cit.* — TIFFENEAU, *Ann. Chim.*, 1907, 10, 349.

formule  $C_9H_{10}O$  et, d'autre part, l'oxydation conduit à un mélange d'acides renfermant 75 0/0 environ d'acide anisique pour 25 0/0 d'acide ortho-méthoxybenzoïque.

*Fraction Eb<sub>10</sub>* 203-204°. Cette fraction se solidifie par refroidissement. Après recristallisation dans l'alcool, on obtient un produit F. 72° constitué par du diméthoxy-4.4'  $\alpha$ -méthyldiphénylméthane ( $C_{16}H_{18}O_2$ ) :



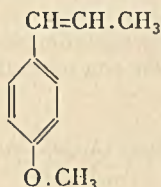
qui a pris naissance lors de la chloroéthylation.

Analyse.	Trouvé	C 78,95	H 7,47	Calculé pour $C_{16}H_{18}O_2$	C 79,33	H 7,43
----------	--------	---------	--------	--------------------------------	---------	--------

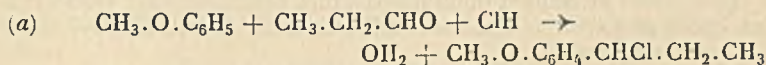
Sa constitution est vérifiée par l'oxydation chromique (bichromate de sodium en solution acétique). Celle-ci, en effet, fournit un mélange dans lequel on a pu isoler les composés suivants : acide para-méthoxybenzoïque, diméthoxy-4.4' benzophénone, para-méthoxyacétylanisol.

Lunjak (9) qui signale la formation de ce corps dans la méthylation du diphénol correspondant indique comme point de fusion 59°,4.

## II. — Chloropropylation de l'anisol ; Synthèse de l'anéthol ( $C_{10}H_{12}O$ ).



L'aldéhyde propionique est susceptible de se condenser avec l'anisol, sous l'influence de l'acide chlorhydrique pour donner surtout le dérivé para- $\alpha$ -chloropropylé :



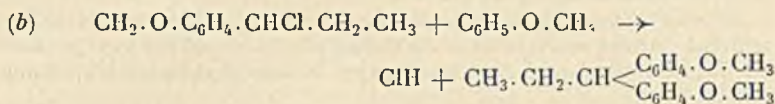
Mais il résulte de nombreuses expériences que cette réaction est beaucoup plus difficile à réaliser que la chloroéthylation.

Sous l'influence de l'acide chlorhydrique seul, la condensation est lente. Par exemple, en saturant, à 15°, par le gaz chlorhydrique, un mélange de 135 g. (1 mol. 1/4), 58 g. (1 mol.) d'aldéhyde propionique et de 150 g. d'acide chlorhydrique concentré, il se forme, après trois heures, 15 0/0 de dérivé chloropropylé.

Ce rendement n'augmente pas sensiblement lorsqu'on prolonge

(9) LUNJAK, *loc. cit.*

le contact, car le chlorure formé tend à réagir sur l'anisol non transformé pour donner le diméthoxy-4.4'  $\alpha$ -éthylidiphénylméthane :



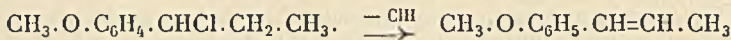
Le chlorure de zinc, ajouté en faibles proportions (2 à 5 0/0 du poids de l'anisol), accroît la vitesse de réaction et permet de porter le rendement à 18 0/0, mais il favorise également la réaction secondaire (b) et le diméthoxy-4.4'  $\alpha$ -éthylidiphénylméthane, se forme presque quantitativement dès que la proportion de chlorure de zinc atteint 25 0/0.

L'addition d'un diluant tel que l'éther de pétrole ralentit les réactions mais n'améliore pas les rendements en chlorure.

De meilleurs résultats ont été obtenus en utilisant comme catalyseur l'acide phosphorique et en effectuant la saturation par le gaz chlorhydrique au voisinage de 0°. Cependant, il ne m'a pas été possible jusqu'alors d'obtenir un rendement en chlorure supérieur à 25 0/0 du rendement théorique. Les meilleures conditions trouvées sont les suivantes : on sature à 5°, par un courant rapide de gaz chlorhydrique, un mélange bien agité de 220 g. (2 mol.) d'anisol, 116 g. (2 mol.) d'aldéhyde propionique, 200 g. d'acide chlorhydrique concentré et de 50 g. d'acide phosphorique à 60° B. Lorsque l'absorption ne se produit plus et après deux heures au moins d'agitation, le mélange est traité par la glace, extrait à l'éther de pétrole et lavé à l'eau glacée.

Le chlorure formé est plus instable encore que le dérivé chloroéthylé; il doit être utilisé dès son obtention.

*Passage au paraméthoxy  $\Delta_1$ -propénylbenzène (Anéthol) :*  
( $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$ ).



Le produit provenant de la préparation précédente est traité par un excès de pyridine dans les conditions indiquées pour la synthèse du para-vinylanisol.

Par fractionnement sous pression réduite du mélange obtenu, on recueille d'abord de l'anisol non transformé, puis on isole deux fractions principales :

1° Eb <sub>16</sub> : 105°-115°.....	60 g.
2° Eb <sub>9</sub> : 197°-200°.....	60 g.

La fraction bouillant à 105-115° sous 16 mm. renferme surtout de l'anéthol accompagné d'une faible proportion d'ortho-méthoxy  $\Delta_1$ -propénylbenzène. 100 g. de ce produit, soumis à une nouvelle distillation, ont fourni :

$Eb_{10}$	Poids	$n_D^{14}$
(1) 100°-106°	4 g.	1,5214
(2) 106°-107°	5	1,5390
(3) 107°-109°	5	1,5505
(4) 109°-110°	14	1,5543
(5) 110°-111°	20	1,5593
(6) 111°-112°	20	1,5610
(7) 112°	20	1,5612

Les fractions (5), (6) et (7) cristallisent vers 10° et sont très riches en anéthol; les autres, sauf la première, se solidifient entre -10° et 0° et après amorçage.

Par une série de cristallisations effectuées d'abord à froid, puis à la température ordinaire, on obtient finalement :

Anéthol pur. F. : 22°.....	60 g.
Liquide incristalisable.....	25 g.

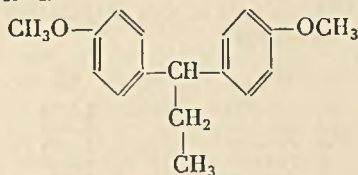
Ce dernier est un mélange d'anéthol et d'ortho-méthoxy  $\Delta_1$ -propénylbenzène. En effet, on a :

Analyse.	Trouvé	C 80,70	H 8,10	Calculé pour $C_{16}H_{14}O$	C 81,08	H 8,11
----------	--------	---------	--------	------------------------------	---------	--------

D'autre part, soumis à l'oxydation, il fournit surtout de l'acide anisique et un peu d'acide ortho-méthoxy-benzoïque.

D'après ces résultats, on voit que la chloropropylation de l'anisol, suivie d'une déchlorhydratation au moyen de la pyridine, fournit un mélange renfermant surtout de l'anéthol et une faible proportion d'ortho-méthoxy- $\Delta_1$ -propénylbenzène.

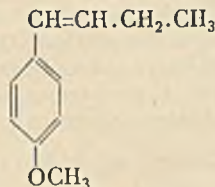
*Etude du produit*  $Eb_9$  : 197-200°. — Abandonné à basse température, ce produit ne tarde pas à se solidifier et peut être facilement purifié par cristallisation dans l'alcool. Il se présente alors sous forme d'écaillés fondant à 44°. C'est le diméthoxy-4.4'  $\alpha$ -éthylidiphénylméthane ( $C_{17}H_{20}O_2$ ) :



Ce corps a déjà été obtenu par Lunjak par méthylation du diphenol correspondant (10).

### III. — Chlorobutylation de l'anisol :

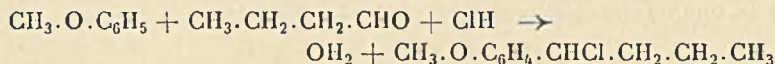
*Synthèse du paraméthoxy  $\Delta_1$ -buténylbenzène ( $C_{11}H_{14}O$ ) :*



(10) LUNJAK, *J. Phys. Chim. Russe*, 1908, 40, 466.

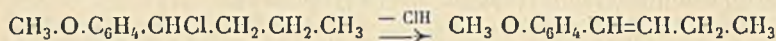
Beaucoup plus facilement accessible que le dérivé chloropropylé, le dérivé  $\alpha$ -chlorobutylé de l'anisol se prépare avec un rendement de 30 0/0 en saturant par le gaz chlorhydrique un mélange d'anisol, de butanal et d'acide chlorhydrique concentré. Il se forme, dans ces conditions, très peu de dérivés du diphénylméthane. Les rendements sont meilleurs et atteignent 50 0/0 en opérant en présence d'acide phosphorique. Comme dans les chloroalcoylations précédentes, on obtient un produit constitué surtout par l'isomère para.

*Préparation du para-méthoxy- $\alpha$ -chlorobutylbenzène.*



Un mélange bien agité de 220 g. d'anisol, 144 g. de butanal, 150 g. d'acide chlorhydrique concentré et 50 g. d'acide phosphorique à 60° B est saturé à 5° par un courant de gaz chlorhydrique. Le produit est ensuite traité par la glace, extrait à l'éther de pétrole, lavé soigneusement à l'eau glacée et séché rapidement par agitation avec du sulfate de sodium.

*Déchlorhydratation, passage au para-méthoxy  $\Delta_1$ -buténylbenzène (C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O) :*



Traité par la pyridine suivant la technique déjà indiquée, le produit obtenu dans la préparation précédente fournit 120 g. de buténylanisol brut bouillant de 120 à 130° sous 16 mm.

215 g. de ce produit, soumis à une distillation fractionnée, ont donné les fractions suivantes :

	Eb <sub>16</sub>	Poids	n <sub>D</sub> <sup>18</sup>
(1)	120°-124°	14 g.	1,5450
(2)	124°-125°	65	1,5516
(3)	125°-126°	24	1,5528
(4)	126°-127°	33	1,5528
(5)	127°-127,5	65	1,5528
(6)	128°-129°	4	1,5510

Les fractions (3), (4) et (5) sont constituées par du para-méthoxy- $\Delta_1$ -buténylbenzène sensiblement pur et se solidifiant vers 10°. Par oxydation, elles fournissent seulement de l'acide anisique.

La deuxième fraction ne se solidifie qu'au-dessous de 0° et, de même que la première, elle donne par oxydation un mélange d'acide anisique et d'acide ortho-méthoxybenzoïque.

Par cristallisations successives, on arrive à extraire de la totalité du produit environ 140 g. de para-méthoxy  $\Delta_1$ -buténylbenzène pur qui présente les constantes suivantes :

$$F. : 19^{\circ},5 \quad \text{Eb}_{16} : 127^{\circ} \quad n_D^{20} = 1,5530 \quad d_4^{20} = 0,972 \quad (11)$$

(11) MOUREU et CHAUVET qui ont préparé ce corps à partir de l'aldéhyde anisique indiquent comme point de fusion 17°, C. R., 1897, 124. 405.

Il fixe le brome pour donner un dérivé dibromé :  $C_{11}H_{14}OBr_2$ , fondant à 75-76°.

Analyse du dérivé dibrome.

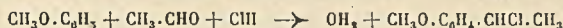
Trouvé Br 51,80

Calculé pour  $C_{11}H_{14}OBr_2$  Br 51,91

**N° 19. — Sur la chloroalcoylation des éthers-oxydes phénoliques (2° mémoire). Synthèses de vinylanisols et de dérivés des méthoxy-( $\alpha$ -hydroxy)-éthylbenzènes ; par Raymond QUELET.**

(5.7.1939.)

La réaction de chloroéthylation de l'anisol :



s'applique aux éthers-oxydes dérivant des phénols homologues. Réalisée avec les crésolates de méthyle et avec l'éther méthylique de thymol, elle fournit les  $\alpha$ -chloroéthylanisols correspondants avec des rendements variant de 30 à 50 0/0.

Dans ce mémoire, on étudie quelques propriétés de ces chlorures et leur utilisation pour la synthèse d'homologues du vinylanisol, d'esters acétiques et d'éthers-oxydes dérivant des méthoxy-( $\alpha$ -hydroxy)(éthyl)benzènes.

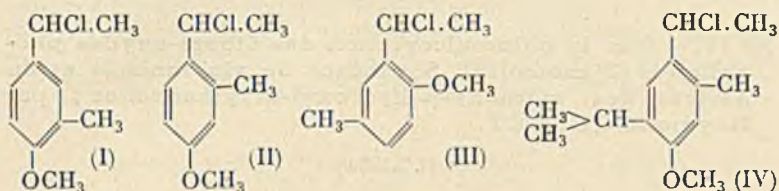
J'ai déjà signalé dans de courtes notes (1) qu'il était possible de préparer synthétiquement les dérivés chloroéthylés des homologues de l'anisol en condensant ceux-ci avec l'éthanal en milieu chlorhydrique. La méthode utilisée, consistant à saturer par le gaz chlorhydrique un mélange d'éther-oxyde phénolique, de paraldehyde acétique, de chlorure de zinc en solution aqueuse et d'éther de pétrole, est d'une application très délicate. Le chlorure de zinc, s'il augmente la vitesse de la réaction favorise aussi les condensations supérieures et, en particulier, la formation de dérivés du diméthoxy  $\alpha$ -méthyl diphénylméthane. Les résultats obtenus sont, par suite, très irréguliers et seul un opérateur ayant une grande expérience de ces condensations est capable de réaliser la préparation dans de bonnes conditions.

L'addition de chlorure de zinc est donc nuisible et la meilleure méthode de réalisation de la condensation envisagée est celle qui a été décrite dans le précédent mémoire au sujet de la chloroéthylation de l'anisol et consistant à saturer par le gaz chlorhydrique, à une température assez basse, un mélange d'éther-oxyde phénolique, de paraldehyde et d'acide chlorhydrique ordinaire.

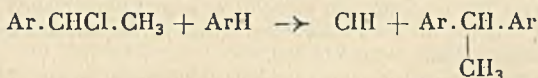
La réaction, appliquée ainsi aux crésolates de méthyle et à l'éther méthylique du thymol engendre les dérivés chloroéthylés correspondants avec des rendements variant de 30 à 60 0/0. La substitution s'effectue en para ou, à défaut, en ortho de la fonction éther-oxyde ; on obtient, à partir de l'ortho-crésolate de méthyle : le méthoxy-4 méthyl-3  $\alpha$ -chloroéthylbenzène (I) ; à partir du méta-

(1) R. QUELET. *C. R.*, 1934, 199, 150 ; *Bull. Soc. Chim.*, 1934, 1, 905.

crésolate : le méthoxy-4 méthyl-2  $\alpha$ -chloroéthylbenzène (II) ; à partir du para-crésolate le méthoxy-2-méthyl-5- $\alpha$ -chloro-éthylbenzène (III) ; enfin le thymate de méthyle donne le méthyl-2 méthoxy-4 isopropyl-5  $\alpha$ -chloroéthylbenzène (IV).



Dans tous les cas, il est impossible d'empêcher la formation de proportions notables de dérivés du diméthoxy  $\alpha$ -méthyl-diphénylméthane provenant de la réaction secondaire :



qui se produit entre le chlorure formé et l'éther phénolique non transformé.

Les chlorures obtenus, comme celui qui dérive de l'anisol, sont extrêmement actifs et, par suite, très instables. Ils sont indistillables et se condensent très facilement sur eux-mêmes en donnant des résines. Ils doivent être utilisés immédiatement à l'état brut, après extraction à l'éther de pétrole et lavage à l'eau glacée, car même en milieu aqueux, ils se résinifient en quelques heures à la température ordinaire.

Comme pour les dérivés chlorométhylés (2) l'activité de ces corps dépend essentiellement de la position des substituants. Les deux derniers, dans lesquels  $-\text{OCH}_3$  est voisin de la chaîne chlorée, sont relativement beaucoup plus stables que les chlorures para-méthoxylés. Celui qui dérive du méta-crésolate est le plus actif de tous et sa préparation, en raison des risques de résinification, est plus délicate à conduire que celle des autres.

Traités par la pyridine, ces chlorures se comportent comme le para-méthoxy  $\alpha$ -chloroéthylbenzène et donnent quantitativement les méthoxystyrolènes correspondants. Les composés vinyliques que j'ai préparés par cette méthode sont des liquides plus stables que le para-méthoxystyrolène : celui qui dérive du méta-crésolate de méthyle ne commence à se résinifier qu'après quelques mois ; les autres peuvent être conservés plusieurs années.

D'une façon générale, la déchlorhydratation des méthoxy  $\alpha$ -chloroéthylbenzènes s'effectue avec une extrême facilité sous l'action de tous les réactifs alcalins, et il n'est pas possible de préparer dans de bonnes conditions les alcools secondaires correspondants par saponification directe. Par exemple, la soude et la potasse en

(2) R. QUELET, J. ALLARD, J. DUCASSE et M<sup>lle</sup> GERMAIN. *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 1093.



solution aqueuse ne donnent pas trace de méthoxy ( $\alpha$ -hydroxy)éthyl benzène quand on les chauffe avec le dérivé chloroéthylé de l'anisol : on obtient un peu de vinylanisole et surtout des résines.

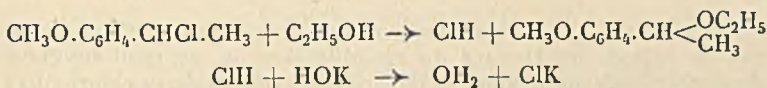
En chauffant ce même chlorure avec une solution de carbonate de sodium, on observe un dégagement rapide de  $\text{CO}_2$ , mais le produit de la réaction est constitué presque entièrement par le dérivé éthylénique.

L'action du zinc en milieu alcoolique provoque également une élimination d'acide chlorhydrique avec création d'une double liaison : cette réaction assez inattendue a été observée en traitant le dérivé chloroéthylé de l'anisol par le zinc en poudre et l'alcool méthylique : on a obtenu seulement des traces d'éthylanisol, 20 0/0 de méthoxystyrolène, un peu d'( $\alpha$ -méthoxy)-éthylanisol et surtout des résines.

Un procédé de saponification plus efficace est celui qui consiste à chauffer les chlorures avec une solution hydroacétonique de potasse mais, là encore, on n'empêche pas totalement la déchlorhydratation qui engendre une notable proportion de dérivé vinylique.

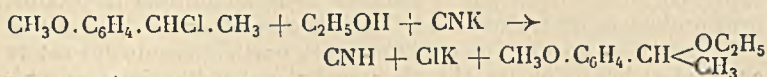
On ne peut songer à effectuer l'hydrolyse en traitant par les bases en milieu hydroalcoolique car il se produit une autre réaction devenant quantitative dès que la concentration en alcool atteint 80 0/0 et qui fournit l'éther éthylique du carbinol attendu.

Cette réaction, qui s'observe également avec la plupart des chlorures benzyliques est le résultat des deux transformations consécutives :



En effet, les chlorures étudiés échangent directement leur chlore contre un radical alcoxy quand on les chauffe avec les alcools. La réaction est assez rapide avec les alcools méthylique et éthylique, mais elle est réversible et ne donne de bons rendements qu'en présence d'un grand excès d'alcool ; en présence de potasse elle est très rapide et fortement exothermique et constitue une excellente méthode de préparation des éthers-oxydes méthylique et éthylique des méthoxy ( $\alpha$ -hydroxy)-éthylbenzènes.

Un réactif alcalin quelconque, employé en milieu alcoolique conduit au même résultat. En particulier, en cherchant à préparer le nitrile para-méthoxy- $\alpha$ -méthyl-benzylique par la méthode classique à partir de l' $\alpha$ -chloro éthylanisol, j'ai obtenu quantitativement l'éther-oxyde :

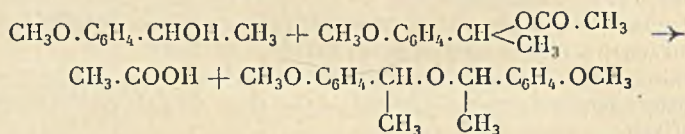
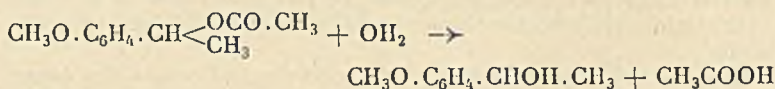


De même, Ducasse (3) a observé une transformation identique avec une solution hydro-alcoolique d'hexaméthylène-tétramine.

(3) J. DUCASSE. Thèse, Sciences, Paris, 1937, p. 67.

La seule méthode permettant de passer dans de bonnes conditions du chlorure à l'alcool secondaire correspondant est celle que nous avons déjà utilisée pour la préparation des alcools méthoxybenzyliques à partir des dérivés chlorométhylés des éthers-oxydes phénoliques (4). Elle consiste à passer par l'intermédiaire des esters acétiques qui se laissent convenablement saponifier par la potasse en solution hydro-alcoolique.

Les esters acétiques s'obtiennent en traitant le produit brut de la chloroéthylation par l'acétate de sodium en solution acétique. La réaction qui s'effectue déjà à la température ordinaire est très rapide à la température d'ébullition du mélange. Un chauffage d'une durée de 1/4 d'heure à 100° suffit pour la rendre totale; il importe de ne pas prolonger l'ébullition car il se forme des produits supérieurs, l'ester se transformant surtout en éther-oxyde symétrique à la suite, vraisemblablement, d'une hydrolyse suivie d'une double décomposition :



Les produits, en effet, renferment une certaine proportion d'eau, car en raison des risques de résinification on ne peut songer à dessécher convenablement le mélange provenant de la chloroéthylation. L'hypothèse émise se trouve d'ailleurs confirmée par l'expérience : si l'on chauffe l'ester avec de l'eau on n'obtient que des traces d'alcool, le produit principal étant constitué par l'éther symétrique.

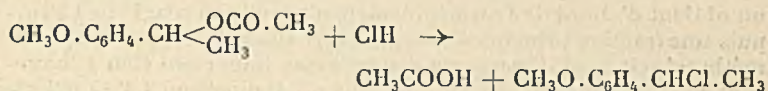
Les esters acétiques qui ont été préparés sont beaucoup plus stables que les chlorures d'où ils dérivent; néanmoins, en milieu anhydre, ils se condensent lentement sur eux-mêmes en libérant de l'acide acétique et on ne peut les distiller sous pression réduite que s'ils viennent d'être lavés et à la condition de n'opérer que sur une quantité assez faible. Lorsque la distillation se prolonge, on observe un départ d'acide acétique accompagné d'une résinification.

Pour cette raison, lorsqu'on se propose de préparer les alcools correspondants, il ne faut pas essayer d'isoler les esters, mais saponifier directement par la potasse hydroalcoolique le produit brut provenant du traitement à l'acétate de sodium.

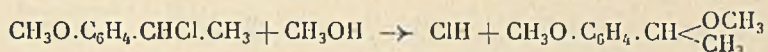
Je signalerai encore une réaction assez particulière de ces esters acétiques : lorsqu'on les chauffe avec l'alcool méthylique, en présence d'une trace d'acide chlorhydrique, ils se transforment quantitativement en donnant les éthers méthyliques des carbinols d'où

(4) R. QUELET et J. ALLARD. *Bull. Soc. Chim.*, 1936, 3, 1794.

ils dérivent. Il y a d'abord double décomposition entre l'acétate et l'acide chlorhydrique et formation d'une petite quantité du dérivé  $\alpha$ -chloroéthylé :



Ce dernier se trouvant en présence d'alcool méthylique réagit aussitôt pour donner l'éther méthylique en régénérant ClH :



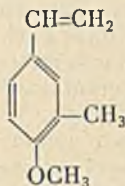
Les alcools secondaires que l'on peut préparer à partir des dérivés chloroéthylés dont il a été question sont des liquides visqueux inodores, très sensibles à l'action des acides et se déshydratant facilement sous l'action de la chaleur en donnant des vinyanisols. Il est par suite très difficile de les isoler à l'état pur ; ceux qui ont été obtenus n'ont pas donné à l'analyse des résultats suffisamment corrects ; pour cette raison il n'en sera pas fait mention dans la partie expérimentale.

Je décrirai par contre la préparation des éthers-oxydes méthyliques et éthyliques dérivant de ces alcools, lesquels étaient susceptibles de présenter quelque intérêt au point de vue olfactif.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE.

### I. Synthèses à partir de l'ortho-crésolate de méthyle.

Méthoxy-4 méthyl-3 styrolène :  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$ .



Le chloroéthylation de l'ortho-crésolate de méthyle se conduit exactement comme celle de l'anisol.

Un mélange de 244 g. (2 mol.) d'ortho-crésolate de méthyle, 88 g. de paraldehyde acétique (2 mol.) et de 150 g. d'acide chlorhydrique concentré, refroidi dans un mélange glace-sel et convenablement agité est saturé par un courant de gaz chlorhydrique. On règle la vitesse du courant gazeux pour que la température se maintienne entre 5 et 10°. La durée de l'agitation doit être de 2 h. environ.

Le produit, traité par la glace, est extrait à l'éther de pétrole et après lavage à l'eau glacée, et séchage rapide par agitation avec

$\text{SO}_4\text{Na}_2$ , traité par la pyridine (2 mol.) dans les conditions indiquées à propos de la préparation du para-vinylanisol.

Par distillation sous pression réduite du produit de la réaction on obtient d'abord de l'ortho-crésolate n'ayant pas réagi (25 à 50 g.) puis une fraction principale (130 g.)  $\text{Eb}_{17}$ : 105-107°, constituée par le méthylvinylanisol, il reste un résidu assez important (100 g. environ) constitué surtout par du diméthoxy-4.4' diméthyl-3.3'  $\alpha$ -méthyl-diphénylméthane.

Le méthoxy-4 méthyl-3 styrolène purifié, par une nouvelle distillation, est un liquide mobile à odeur anisée,

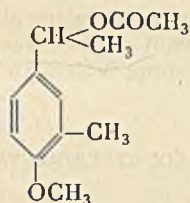
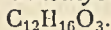
$$\text{Eb}_{16} : 105^\circ \quad d_0 = 1,007 \quad d_{17}^0 = 0,993 \quad n_D^{17} = 1,5596$$

Il fixe le brome à froid, mais le dérivé dibromé n'a pu être obtenu à l'état cristallisé car il se décompose rapidement en libérant  $\text{BrH}$ ,

Analyse  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$       Calculé C 81,08 H 8,11      Trouvé C 80,65 H 8,13

Oxydé par le permanganate étendu et froid, il fournit exclusivement l'acide méthoxy-4 méthyl-3 benzoïque, fondant à 194° (5).

*Ester acétique du méthoxy-4 méthyl-3 ( $\alpha$ -hydroxy)-éthylbenzène :*



Pour obtenir cet ester, on prépare d'abord le dérivé chloroéthylé en utilisant le mode opératoire déjà indiqué. La solution étherée, après lavage, est séchée en l'agitant pendant quelques minutes avec  $\text{SO}_4\text{Na}_2$  puis versée peu à peu, en agitant, dans une solution chaude d'acétate de sodium dans l'acide acétique. L'addition terminée, on chauffe à l'ébullition à reflux pendant 1/4 d'heure et on abandonne le mélange à la température ordinaire pendant quelques heures.

Pour isoler le produit de la réaction, on reprend par l'eau, lave, sèche rapidement sur  $\text{SO}_4\text{Na}_2$  et on fractionne aussitôt par distillation sous pression réduite après avoir éliminé l'éther de pétrole.

Le dérivé chloroéthylé brut correspondant à 1/2 molécule de crésolate de méthyle, traité ainsi par 60 g. d'acétate de sodium en solution dans 150  $\text{cm}^3$  d'acide acétique chaud, fournit 40 g. d'ester bouillant à 135-136° sous 10 mm.

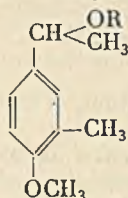
Liquide visqueux inodore, ce composé présente les constantes suivantes :

$$d_0 = 1,079 \quad d_4^{20} = 1,062 \quad n_D^{20} = 1,509$$

Analyse  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$       Calculé  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2$  28,3      Trouvé  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2$  28,0

(5) GATTERMANN et HESSE. *Ann.*, 1888, 244, 65. — SCHALL, *Ber.*, 1879, 12, 825.

*Ethers-oxydes du méthoxy-4 méthyl-3 ( $\alpha$ -hydroxy)-éthylbenzène.*



a) *Éther méthylique* : méthoxy-4 méthyl-3 ( $\alpha$ -méthoxy)-éthylbenzène :  $C_{11}H_{16}O_2$ ,

Pour préparer cet éther-oxyde on peut utiliser le mode opératoire suivant : le produit obtenu par chloro-éthylation de l'ortho-crésolate de méthyle est, après lavage, séché rapidement sur  $SO_4Na_2$ , puis versé peu à peu dans une solution chaude de méthylate de sodium dans l'alcool méthylique (20 g. de Na dans 250 cm<sup>3</sup> d'alcool pour le produit correspondant à 1 molécule d'ortho-crésolate). La réaction est immédiate et assez vive et, lorsque l'addition est terminée, il suffit de chauffer pendant 15 minutes au bain-marie pour assurer une transformation intégrale. On chasse la majeure partie des solvants par distillation ; on reprend par l'eau, extrait à l'éther, sèche sur  $SO_4Na_2$  et, après élimination, de l'éther on fractionne sous pression réduite.

L'éther méthylique s'obtient ainsi avec un rendement de 40-45 0/0 sous forme d'un liquide à odeur anisée :

$$E_{b_{16}} : 116-117^\circ \quad d_0 = 1,017 \quad d_4^{18} = 1,002 \quad n_D^{18} = 1,5098$$

b) *Éther éthylique* : méthoxy-4 méthyl-3 ( $\alpha$ -éthoxy)-éthylbenzène.  $C_{12}H_{18}O_2$ .

La préparation peut être calquée sur la précédente en remplaçant seulement l'alcool méthylique par l'alcool éthylique. Mais le rendement est moins bon car il se forme une certaine proportion de méthoxy-méthylstyrolène.

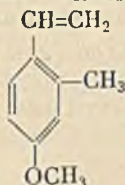
Il est préférable de traiter à chaud le chlorure par une solution hydro-alcoolique de potasse (40 g. de potasse + 30 g. eau dans 300 cm<sup>3</sup> d'alcool à 95° pour le produit dérivant d'une molécule de crésolate de méthyle). La réaction est aussi rapide qu'avec l'éthylate de sodium et le traitement s'effectue comme dans l'expérience précédente.

L'éther obtenu est un liquide à odeur de café.

$$E_{b_{16}} : 124-125^\circ \quad d_0 = 0,905 \quad d_4^{21} = 0,978 \quad n_D^{21} = 1,5005$$

II. *Synthèses à partir du méta-crésolate de méthyle.*

Méthoxy-4 méthyl-2 styrolène :  $C_{10}H_{12}O$ .



Le mélange :

Métacrésolate.....	244 g.
Paraldéhyde.....	88 g.
ClH conc.....	150 g.

est saturé par ClH en agitant, à une température voisine de 5° pendant 1 h. 1/2.

Après lavage et traitement à la pyridine, dans les conditions déjà précisées on peut obtenir 100 g. de méthoxy-4 méthyl-3 styrolène bouillant à 107° sous 16 mm. Il importe, en raison de la grande activité du chlorure formé dans la condensation initiale, de prendre de grandes précautions pour éviter sa décomposition. Le produit ne doit pas être abandonné dans l'eau à la température ordinaire et il faut le mettre sur la pyridine le plus rapidement possible.

Le styrolène obtenu est un liquide mobile, peu odorant, qui présente les constantes suivantes :

$$d_0 = 1,009 \quad d_4^{17} = 0,996 \quad n_D^{17} = 1,560$$

Comme le para-méthoxystyrolène, il se polymérise assez rapidement en donnant une masse vitreuse.

Analyse	$C_{10}H_{12}O$	Calculé	C 81,08	H 8,11	Trouvé	C 80,61	H 8,08
---------	-----------------	---------	---------	--------	--------	---------	--------

Sa constitution est vérifiée par le fait qu'il réduit le permanganate à froid en donnant l'acide méthoxy-4 méthyl-2 benzoïque, aiguilles (cau) F. 176° (6).

*Dérivés du méthoxy-4 méthyl-2 ( $\alpha$ -hydroxy)-éthylbenzène.*

a) *Ester acétique* :  $C_{12}H_{16}O_3$ .

Partant d'une demi-molécule de méta-crésolate, de méthyle on obtient, après chloroéthylation et traitement par l'acétate de sodium 35 à 40 g. d'acétate de l'alcool méthoxy-4 méthyl-2 phényléthylique secondaire.

C'est un liquide visqueux, bouillant avec décomposition partielle à 128-129°, sous 8 mm., on a

$$d_0 = 1,080 \quad d_4^{17} = 1,063 \quad n_D^{17} = 1,5145$$

Analyse	$C_{12}H_{16}O_3$	Calculé	$CH_3COO$ 28,3	Trouvé	$COOCH_3$ 27,9
---------	-------------------	---------	----------------	--------	----------------

b) *Ether méthylique* : méthoxy-4 méthyl-2 ( $\alpha$ -méthoxy)-éthylbenzène :  $C_{11}H_{16}O_2$ .

Cet éther a été obtenu comme l'isomère décrit plus haut en condensant le dérivé chloroéthylé du méta-crésolate avec le méthylate de sodium. C'est un liquide à odeur anisée faible.

$$Eb_{16} : 120^\circ \quad d_0 = 1,021 \quad d_4^{17} = 1,008 \quad n_D^{17} = 1,5114$$

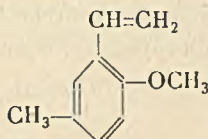
c) *Ether éthylique* : méthoxy-4 méthyl-2 ( $\alpha$ -éthoxy) éthyl-benzène :  $H_{12}H_{18}O_2$ .

La potasse en solution hydro-alcoolique transforme quantitativement le chlorure en dérivé éthoxylé. Liquide à odeur faible, ce dernier présente les constantes suivantes :

$$Eb_{17} : 128-129^{\circ} \quad d_0 = 0,999 \quad d_4^{21} = 0,984 \quad n_D^{21} = 1,5011$$

*Synthèses à partir du para-crésolate de méthyle.*

*Méthoxy-2 méthyl-5 styrolène : C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O.*



Pour réaliser la chloroéthylation du paracrésolate de méthyle, on sature par ClH à une température de 15-20°, le mélange : paracrésolate : 244 g., paraldehyde : 88 g., ClH concentré : 150 g. Le durée de la réaction doit être de 2 heures environ.

Après action de la pyridine, on obtient 120-140 g. de dérivé vinylique, liquide à odeur anisée faible.

$$Eb_{17} : 108^{\circ} \quad d_0 = 1,002 \quad d_4^{19} = 0,987 \quad n_D^{19} = 1,554$$

L'oxydation par le permanganate étendu à température ordinaire fournit l'acide méthoxy-2 méthyl-5 benzoïque, aiguilles (eau) F. 70° (7).

Il fixe le brome en donnant le dibromure C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>OBr<sub>2</sub> qui cristallise dans l'éther de pétrole en prismes fondant à 61°.

Analyse	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> OBr <sub>2</sub>	Calculé	Br 51,94	Trouvé	Br 52,70
---------	--	---------	----------	--------	----------

*Dérivés du méthoxy-2 méthyl-5 (α-hydroxy)-éthylbenzène.*

En traitant le produit provenant de la chloroéthylation du paracrésolate de méthyle par l'acétate de sodium, on obtient l'ester acétique correspondant avec un rendement de 50 0/0 ; les actions du méthylate de sodium et de la potasse hydroalcoolique conduisent aux éthers méthylique et éthylique de l'alcool méthoxy-2-méthyl-5 phényléthylique secondaire.

*Ester acétique : C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>.*

Liquide visqueux inodore, plus stable que les précédents :

$$Eb_{16} : 130-131^{\circ} \quad d_0 = 1,075 \quad d_4^{20} = 1,057 \quad n_D^{20} = 1,5130$$

Analyse	Calculé	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub>	28,3	Trouvé	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub>	28,0
---------	---------	---------------------------------	------	--------	---------------------------------	------

*Ether méthylique : méthoxy-2 méthyl-5 (α-méthoxy)-éthylbenzène : C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>.*

Ce composé, qui peut être préparé avec un excellent rendement,

(7) LIMPACH. *Ber.*, 1889, 22, 251. — GATTERMANN, *Ann.*, 1889, 244, 66.

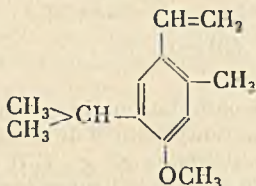
bout à 113° sous 16 mm. et se solidifie par refroidissement. Après cristallisation dans l'éther de pétrole, il s'obtient sous forme de prismes à odeur de moisi fondant à 43°,5.

*Éther éthylique* : méthoxy-2 méthyl-5 ( $\alpha$ -éthoxy)-éthylbenzène :  $C_{12}H_{18}O_2$  : liquide à odeur fruitée.

$$Eb_{18} : 119^\circ \quad d_0 = 0,993 \quad d_4^{25} = 0,972 \quad n_D^{25} = 1,4062$$

#### IV. Synthèses à partir du thymate de méthyle.

Méthyl-2 méthoxy-4 isopropyl-5 styrolène  $C_{13}H_{18}O$ .



On sature par le gaz chlorhydrique un mélange de 328 g. de thymate de méthyle, 88 g. de paraldehyde acétique et de 150 g. d'acide chlorhydrique. La température est maintenue à 10° pendant la saturation dont la durée est de deux heures.

Après déchlorhydratation sur la pyridine on obtient 130 à 140 g. de méthyl-2 méthoxy-4 isopropyl-5 styrolène, liquide à odeur forte.

$$Eb_{13} : 122-123^\circ \quad d_0 = 0,971 \quad d_4^{20} = 0,955 \quad n_D^{20} = 1,541$$

La chaîne éthylénique est bien fixée en para de  $OCH_3$  car par oxydation à froid on obtient uniquement l'acide méthyl-2 méthoxy-4 isopropyl-5 benzoïque, aiguilles, F. 139° (8).

En traitant par le brome à 0° dans le chloroforme, on aboutit à un dibromure qui cristallise dans le mélange alcool-éther en prismes fondant avec décomposition à 78-79°. Cet halogénure, peu stable, se décompose lentement à la température ordinaire en libérant  $BrH$ .

$$\text{Analyse du dérivé dibromé } C_{13}H_{18}OBr_2 \quad \text{Calculé Br } 45,71 \quad \text{Trouvé Br } 45,47$$

#### Dérivés du méthyl-2 méthoxy-4 isopropyl-5 ( $\alpha$ -hydroxy)-éthylbenzène.

Comme les précédents le chlorure obtenu par chloroéthylation du thymate de méthyle se transforme quantitativement en ester acétique en présence d'acétate de sodium, en solution dans l'acide acétique. Mais en raison de son point d'ébullition élevé cet ester se décompose à la distillation en donnant un peu de styrolène correspondant et surtout des résines.

Par contre, les éthers éthylique et méthylique de l'alcool secon-

(8) GATTERMANN. *Loc. cit.*, p. 81. — GRIGNARD, BELLET et COURTOT. *Ann. Chim.*, 1915, 4, 50.



daire s'obtiennent très facilement en traitant, suivant les modes opératoires indiqués précédemment, le produit brut de la chloro-éthylation.

*L'éther méthylique* : méthyl-2 méthoxy-4 isopropyl-5 ( $\alpha$ -méthoxy)-éthylbenzène :  $C_{14}H_{22}O_2$  est un liquide visqueux peu odorant qui présente les constantes suivantes :

$$Eb_{16} : 139-140^{\circ} \quad d_0 = 0,990 \quad d_{19}^4 = 0,974 \quad d_{19}^{20} = 1,505$$

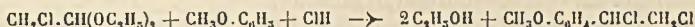
*L'éther éthylique* : méthyl-2 méthoxy-4 isopropyl-5 ( $\alpha$ -éthoxy)-éthylbenzène  $C_{15}H_{24}O_2$  a les mêmes caractères physiques et donne :

$$Eb_{10} : 132-133^{\circ} \quad d_0 = 0,969 \quad d_{19}^{20} = 0,953 \quad n_D^{20} = 1,499$$

## N° 20. — Préparation des $\alpha$ - $\beta$ -dichloroéthylanisols ; passage aux $\alpha$ et aux $\beta$ -chloro-méthoxystyrôlènes ; par Raymond QUELET et Jean ALLARD.

(5.7.1939.)

Le chloracétal se condense avec l'anisol en milieu chlorhydrique en donnant le para-méthoxy  $\alpha$ - $\beta$ -dichloro-éthylbenzène avec un rendement de 30 0/0.



Le dichlorure obtenu perd facilement  $CHI$  sous l'action de la chaleur ou par traitement à la pyridine en donnant le  $\beta$ -chloro para-méthoxystyrôlène. Le processus de déchlorhydratation est différent en présence de potasse alcoolique ou d'éthylate de sodium et conduit au para-méthoxy  $\alpha$ -chlorostyrôlène.

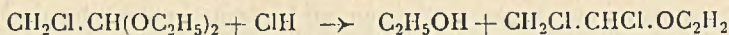
On étudie les propriétés des chlorures éthyléniques qui sont ainsi obtenus et, appliquant les réactions qui les engendrent aux homologues du dichloroéthylanisol, on prépare une série d' $\alpha$  et de  $\beta$ -chloro-méthoxystyrôlènes.

Dans le but de généraliser la réaction de chloroalcoylation du noyau des éthers-oxydes phénoliques mise au point par l'un de nous (1), nous avons étudié, dans les mêmes conditions, la condensation de l'aldéhyde chloracétique avec l'anisol.

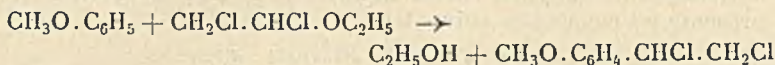
Des nombreux essais que nous avons effectués, il résulte que la réaction est réalisable en utilisant non l'aldéhyde chloré lui-même mais son acétal. En saturant par le gaz chlorhydrique vers 70° un mélange d'anisol, de chloracétal et d'acide chlorhydrique concentré on obtient l' $\alpha$ - $\beta$ -dichloroéthylanisol avec un rendement de 30 à 35 0/0.

Le mécanisme de la réaction semble être le suivant : en présence d'acide chlorhydrique, le chloracétal se transforme d'abord en oxyde d'éthyle  $\alpha$ - $\beta$ -dichloré :

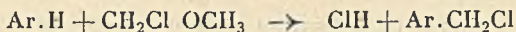
(1) Voir mémoires précédents.



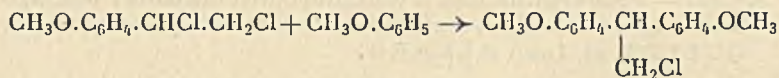
Ce dernier se condense, en milieu fortement chlorhydrique, avec l'anisol en donnant l' $\alpha$ . $\beta$ -dichloroéthylanisol :



d'après une réaction en tous points comparable à celle que donnent les éthers de l'alcool chlorométhylque (2) :



La réaction est assez lente même à chaud et s'accompagne de la formation de bis  $\alpha$ . $\alpha$ -(méthoxy-phényl)  $\beta$ -chloroéthane.

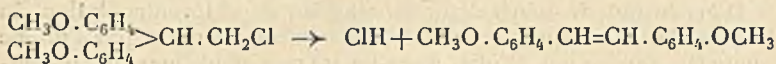


Il ne faut pas prolonger le contact au-delà d'une certaine limite car cette dernière réaction devient alors prépondérante. L'addition de catalyseurs de déshydratation n'accroît pas le rendement en composé dichloroéthylé mais favorise surtout la résinification et la formation du dérivé du diphényléthane.

En soumettant le produit de la réaction à un fractionnement sous pression réduite, on constate que le dichlorure se décompose partiellement en libérant ClH et en donnant le para-méthoxy  $\beta$ -chlorostyrolène (3) :



Le résidu de la distillation est constitué presque essentiellement par du diméthoxy-4.4' stilbène ou photoanéthol, composé bien connu, qui prend naissance à partir du bis  $\alpha$ . $\alpha$ -(*p*-méthoxy-phényl)- $\beta$ -chloroéthane par déchlorhydratation et transposition :



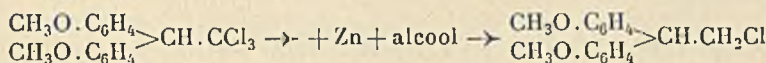
Le para-méthoxy  $\beta$ -chlorostyrolène se prépare dans de bien meilleures conditions en chauffant le dichloroéthylanisol avec la pyridine à 115°. Pratiquement, on soumet à ce traitement le produit brut de la condensation ; aussi on obtient comme produit secondaire le 4.4'-diméthoxystilbène qui prend naissance suivant un processus analogue à celui qui vient d'être signalé à propos de la distillation du mélange initial.

(2) SOMMELET, *C. R.*, 1913, 157, 1443.

(3) Ce chlorure avait été préparé par BORSCHÉ et HEIMBURGER, (*Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1915, 48, 456), par action de ClOH sur l'acide *p*-méthoxycinnamique.

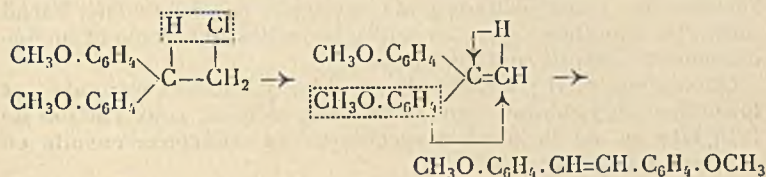
Ce même diméthoxystilbène prend naissance également d'une façon plus inattendue lorsqu'on traite par le cyanure de potassium en milieu alcoolique le mélange renfermant le dichloroéthylanisol et le bis  $\alpha$ . $\alpha$ -(méthoxyphényl)- $\beta$ -chloroéthane. On n'obtient pas de nitrile ; le produit principal est constitué par le para-méthoxy-( $\alpha$ -éthoxy  $\beta$  chloro)-éthylbenzène accompagné d'une proportion de photoanéthol correspondant au diméthoxydiphénylchloroéthane existant dans le produit soumis à la réaction.

Ces réactions engendrant le photoanéthol sont à rapprocher de celle qui a été utilisée par Elbs (4) pour obtenir ce même composé en traitant le bis  $\alpha$ . $\alpha$ -(méthoxyphényl)- $\beta$ . $\beta$ -trichloroéthane par le zinc et l'ammoniaque en solution alcoolique. On peut admettre, dans ce cas, qu'il y a d'abord réduction partielle par le zinc et l'alcool et formation du dérivé monochloré :

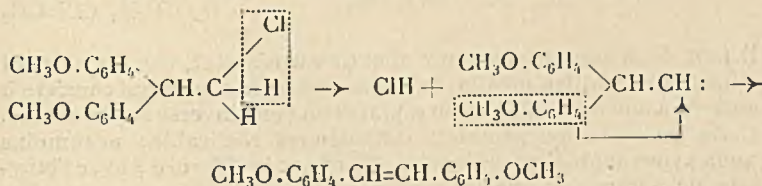


lequel serait ensuite déchlorhydraté et transposé en photoanéthol sous l'action de l'ammoniaque exactement comme il l'est, dans nos expériences, sous l'influence de la chaleur de la pyridine, ou de CNK.

Une question intéressante qui se pose alors est celle de l'interprétation du mécanisme de la transformation. Si l'on admet que la molécule d'acide chlorhydrique éliminée est formée aux dépens de l'H situé sur le carbone  $\alpha$ , il est nécessaire de faire intervenir ensuite deux migrations pour passer du bis- $\alpha$ . $\alpha$ -(méthoxy-phényl)-éthylène formé tout d'abord au dérivé symétrique qui est le produit final :



Or, à la suite de nos essais, la dernière transformation envisagée ne semble pas réalisable dans ces conditions. Il faut donc supposer que la déchlorhydratation porte sur un produit préalablement transposé ou bien admettre le mécanisme suivant :

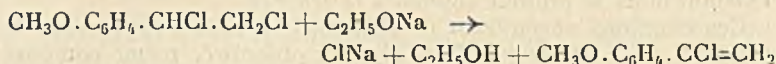


(4) ELBS, *J. prakt. Chem.* (2), 1893, 47. 68.

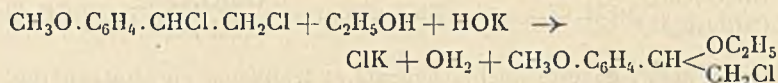
dans lequel une seule migration suffit pour réaliser l'édifice final.

L'action de l'éthylate de sodium et de la potasse alcoolique sur le dichloroéthylanisol met en relief la facilité avec laquelle ce composé perd ClH et de plus fait apparaître une évolution différente de la réaction de déchlorhydratation.

Avec l'éthylate de sodium en solution dans l'alcool, on n'obtient pas d'éther-oxyde, mais seulement le para-méthoxy  $\alpha$ -chlorostyrolène.



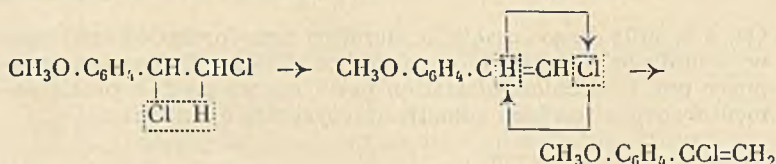
Avec la potasse alcoolique, le produit principal de la réaction est constitué par ce même  $\alpha$ -chlorostyrolène, mais il se forme en outre une proportion notable de para-méthoxy ( $\alpha$ -éthoxy  $\beta$ -chloro)-éthylbenzène :



Cette dernière réaction est tout à fait normale ; elle vérifie bien les données que l'on a déjà sur les mobilités relatives des atomes de chlore placés en  $\alpha$  et  $\beta$  par rapport au noyau benzénique. Nous avons indiqué déjà qu'elle se produisait seule lorsqu'on remplaçait la potasse par le cyanure de potassium.

Par contre, la réaction qui engendre le para-méthoxy  $\alpha$ -chlorostyrolène apparaît plus mystérieuse et il semble paradoxal que le chlore qui subsiste soit précisément celui qui, dans le produit initial, jouit de la plus grande mobilité. Il faut nécessairement recourir à l'artifice des transpositions pour expliquer ce phénomène. Parmi toutes les hypothèses que l'on peut faire, celles qui viennent immédiatement à l'esprit sont les suivantes.

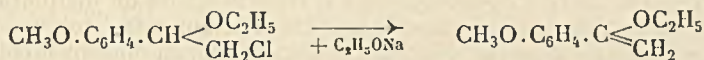
On suppose qu'il y a d'abord « déchlorhydratation normale » et formation de  $\beta$ -chlorométhoxystyrolène ; celui-ci, sous l'action de l'éthylate ou de la potasse alcoolique se transpose ensuite en donnant le chlorure  $\alpha$  :



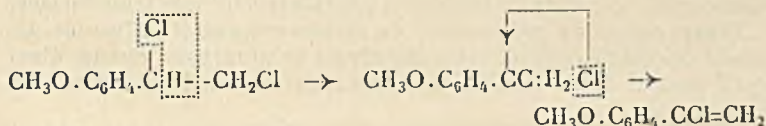
Il faut deux migrations pour aboutir au résultat, car on ne peut admettre (en milieu alcalin) le processus bien connu qui consiste à enlever à nouveau ClH et à le replacer en sens inverse sur la chaîne. Cette transposition semblait difficilement réalisable ; néanmoins nous avons tenté l'expérience en chauffant le chlorure  $\beta$  avec l'éthylate de sodium et avec la potasse alcoolique ; aucune transformation ne s'étant manifestée, cette première hypothèse est donc à écarter.

Une autre interprétation consisterait à admettre que le produit primaire est constitué par l'éther-oxyde qui, on l'a vu, se retrouve comme produit accessoire dans l'action de la potasse alcoolique. Cet éther qui, dans l'hypothèse, devrait également se former dans l'action de l'éthylate, donnerait le chlorure  $\alpha$ -éthylénique par perte d'alcool et transposition.

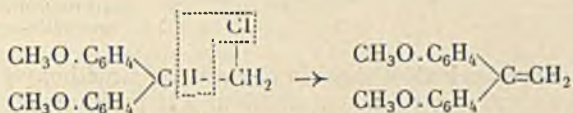
Les faits réduisent également à néant cette deuxième supposition car l'éther-oxyde en question réagit sur l'éthylate de sodium en donnant l' $\alpha$ -éthoxy-vinylanisol :



Nous ne voyons qu'une explication logique; elle consiste à admettre que la déchlorhydratation s'effectue exclusivement sur le carbone  $\alpha$  et qu'il y a ensuite réarrangement par migration de l'atome de chlore :

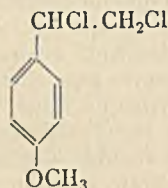


Le mélange brut que nous avons traité par l'éthylate de sodium et par la potasse alcoolique renfermait également de l' $\alpha$ , $\alpha$ -bis-(*p*-méthoxyphényl)- $\beta$ -chloroéthane. Celui-ci subit dans ces conditions une déchlorhydratation « normale »; il n'y a pas de transposition et on obtient le bis  $\alpha$ , $\alpha$ -(*p*-méthoxyphényl)-éthylène.



#### PARTIE EXPÉRIMENTALE.

##### I. — Préparation synthétique du *para*-méthoxy $\alpha$ , $\beta$ -dichloroéthylbenzène. $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{OCl}_2$ .



Un mélange de 108 g. d'anisol (1 mol.), 152 g. de chloracétal (1 mol.), 100 g. d'acide chlorhydrique concentré et 50 g. d'eau est introduit dans un ballon muni d'un agitateur mécanique et saturé

par un courant rapide de ClH. On règle la vitesse du courant gazeux pour que la température atteigne 60-70°.

Après deux heures d'agitation, le produit de la réaction est lavé, séché sur SO<sub>4</sub>Na<sub>2</sub> anhydre. On obtient ainsi 170 g. d'un mélange constitué par de l' $\alpha$ . $\beta$ -dichloroéthylanisol, de l'anisol et du chloracétal non transformé. La distillation sous pression réduite (5 mm.) de ce mélange provoque la décomposition du dichloroéthylanisol avec un dégagement abondant d'acide chlorhydrique et sa condensation avec l'anisol en excès. On recueille dans le distillat un peu de para-méthoxy  $\beta$ -chlorostyrolène et dans le résidu de distillation on peut extraire du 4.4'-diméthoxystilbène. Nous retrouverons ces deux produits dans la réaction de déchlorhydratation du dichloroéthylanisol par la pyridine, où nous indiquerons leurs constantes et leurs propriétés.

L' $\alpha$ . $\beta$ -dichloroéthylanisol ne pouvant être purifié par distillation, on a fait réagir sur les différents réactifs le produit brut de la condensation lavé et séché ou simplement débarrassé par distillation rapide sous vide de l'anisol et du chloracétal non transformés.

Divers essais de préparation du dichlorure ont été effectués. Le mode opératoire précédent s'est révélé le plus avantageux ainsi qu'il résulte du tableau suivant résumant les résultats des principaux essais.

Anisol	Chloracétal	Aldéhyde chloracétique	ClH conc.	Cl <sub>2</sub> Zn anh.	PO <sub>4</sub> H <sub>3</sub> 60° B.	Eau	Saturation par ClH	Rendement en dichlorure*
1 108 g.	152 g.	—	100 g.	—	—	50 g.	2 h., 60°-70°	32 0/0
2 108	152	—	200	50	—	—	2 h., 60°	27 0/0
3 108	152	—	100	—	50	—	2 h., 60°	27 0/0
4 108	—	100	—	—	—	—	1 h., 40°-50°	15 0/0
5 108	—	100	100	—	—	—	2 h., 50°	25 0/0
6 108	152	—	—	50	—	—	Résinification immédiate.	complète et

(\*) Rendement calculé d'après la quantité de *p*-méthoxy- $\beta$ -chlorostyrolène obtenu par traitement ultérieur à la pyridine.

## II. — Traitement de l' $\alpha$ . $\beta$ -dichloroéthylanisol brut par la pyridine. Préparation du para-méthoxy $\beta$ -chlorostyrolène, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>OCl.

L' $\alpha$ . $\beta$ -dichloroéthylanisol obtenu à partir d'une molécule d'anisol et débarrassé des produits de tête (qui donnent avec la pyridine un produit de condensation noir résineux) est chauffé au bain d'huile à 115°, pendant 6 heures avec 100 g. de pyridine. On traite ensuite par l'acide chlorhydrique dilué, on lave à l'eau, extrait à l'éther et sèche sur SO<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>. Par distillation, on obtient une fraction, Eb<sub>16</sub> = 131-135° (55 g.) et un résidu (30 g.) qui cristallise.

a) Fraction 131-135° — Cette fraction, refroidie dans le mélange glace-sel, cristallise. On essore 20 g. de cristaux; il reste un liquide (35 g.) qui ne cristallise pas à -10°.

Le solide recristallisé dans l'alcool se présente sous forme de lamelles blanches brillantes à forte odeur anisée. Son point de

fusion est de 32°, son indice à 35° :  $n_D^{35} = 1,5820$ . C'est le para-méthoxy- $\beta$ -chlorostyrolène.

*Caractérisation* : 1° Analyse :

$C_9H_9OCl$     Calculé Cl 21,06    Trouvé 21,0

2° L'oxydation permanganique donne uniquement de l'acide anisique F. = 183°.

3° Par hydrogénation sur le noir de platine il y a fixation de  $H_2$  par molécule de produit et on obtient quantitativement le para-éthylanisol,  $Eb_{10} = 83-84^\circ$ ,  $n_D^{20} = 1,5120$ .

4° *Ozonolyse*. — L'ozone réagissant sur ce chlorure en solution dans  $CCl_4$  provoque le départ d'acide chlorhydrique et après hydrolyse on peut isoler de l'aldéhyde anisique (semicarbazone, F. = 203).

*Propriétés*. — Le para-méthoxy- $\beta$ -chlorostyrolène résiste à l'action du carbonate de potassium, de la potasse alcoolique même en solution très concentrée, de l'oxyde d'argent, de l'éthylate de sodium. Il ne s'hydrolyse pas par ébullition pendant 8 heures avec l'acide chlorhydrique à 50 0/0.

Le liquide résultant de l'essorage du chlorure précédent a les constantes suivantes :

$Eb_{10}$  : 133-135°     $n_D^{20} = 1,5720$      $n_D^{35} = 1,5625$

Trouvé Cl 19,05    Calculé pour  $C_9H_9OCl$  21,06

L'oxydation permanganique de ce liquide donne de l'acide anisique sans aucune trace d'acide ortho-méthoxybenzoïque ce qui élimine l'hypothèse d'une condensation de l'aldéhyde monochloracétique en ortho par rapport au groupe méthoxyle.

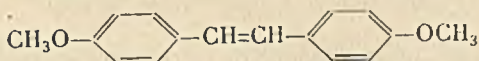
L'hydrogénation sur le platine conduit au para-éthylanisol.

Ce produit est donc constitué par du para-méthoxy  $\beta$ -chlorostyrolène mélangé à un peu d'un dérivé non chloré qui n'a pu être isolé.

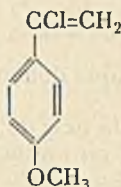
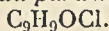
b) *Résidu de distillation*. — Ce résidu recristallisé plusieurs fois dans le benzène se présente sous forme de lamelles blanches brillantes, F. = 212°, un peu soluble dans le benzène et l'acide acétique bouillants, très peu soluble dans l'alcool bouillant, insoluble dans les autres solvants. Il est sublimable et présente une légère fluorescence bleue en solution.

Analyse  $C_{23}H_{24}O_3$     Calc. C 79,30 H 6,90    Tr. C 79,50 H 6,78

L'oxydation permanganique donne uniquement de l'acide anisique; l'oxydation au bichromate donne un mélange d'aldéhyde et d'acide anisique. Ce produit correspond donc au 44'-diméthoxystilbène ou photoanéthol :



III. — *Traitement de l' $\alpha$ . $\beta$ -dichloroéthylanisol brut par l'éthylate de sodium; Préparation du para-méthoxy  $\alpha$ -chlorostyrolène.*



Le dichloroéthylanisol provenant de la condensation de 1 molécule d'anisol avec une molécule de chloracétal est traité par 2 molécules d'éthylate de sodium en solution dans l'alcool absolu, pendant 4 heures, au bain-marie. Il se forme un précipité abondant de chlorure de sodium. On distille la plus grande partie de l'alcool, puis on traite par l'eau, extrait à l'éther et sèche sur  $SO_4Na_2$ .

La distillation dans le vide donne les fractions suivantes :

(1)	$Eb_{16}$ : 50-60°	40 g.	(anisol)
(2)	$Eb_{10}$ : 115-125°	60 g.	
(3)	Résidu $Eb_{16}$ > 170°	20 g.	

*Fraction 2.* — La fraction 2 cristallise dans le ballon récepteur. Par essorage on recueille 47 g. d'un produit cristallisé et 13 g. d'un produit liquide. Par recristallisation dans l'alcool du produit cristallisé on obtient un composé blanc bien cristallisé fondant nettement à 45°. C'est le para-méthoxy  $\alpha$ -chlorostyrolène.

Ce composé s'altère très rapidement à l'air. Abandonné à lui-même il se colore rapidement et dégage abondamment de l'acide chlorhydrique. Au bout de quelques jours, il est transformé en une masse rouge résineuse. Celle-ci, traitée par l'eau à l'ébullition a donné les produits suivants :

1° Par entraînement à la vapeur un produit qui, repris par l'éther, cristallise en aiguilles blanches,  $F. = 35^\circ$ . Il a été identifié avec la para-méthoxyacétophénone.

2° En solution dans l'eau un produit rouge vif qui précipite par refroidissement sous forme d'une poudre rouge soluble dans l'alcool et l'acide acétique en donnant des solutions douées d'une très belle fluorescence verte. Ce produit n'a pas encore été identifié.

3° Un produit résineux fondant vers 70°.

*Caractérisation du para-méthoxy  $\alpha$ -chlorostyrolène.*

1° Il se transforme spontanément en para-méthoxyacétophénone.

2° Il s'hydrogène sur le platine en fixant  $H_2$  pour 1 molécule de chlorure en donnant quantitativement le para-éthylanisol.

3° Il est oxydé par le permanganate en donnant quantitativement l'acide anisique,  $F. = 183^\circ$ .

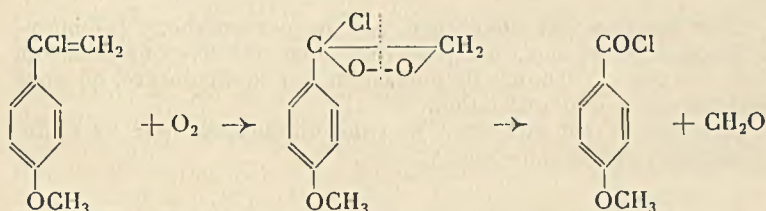
4° Analyse  $C_9H_9OCl$  Calculé Cl 21,06 Trouvé Cl 20,90

5° *Ozonolyse.* — Le traitement de ce chlorure en solution dans le



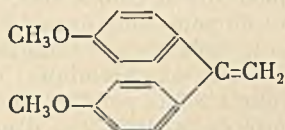
tétrachlorure de carbone, suivi de l'hydrolyse de l'ozonide obtenu donne de l'acide anisique et du méthanal.

6° *Action de l'oxygène.* — Agité en présence d'oxygène pur, le *p*-méthoxy  $\alpha$ -chlorostyrolène s'oxyde rapidement et fixe en quelques heures environ  $3/2$  O<sub>2</sub> par molécule-gramme. On obtient une masse brune dégageant de l'acide chlorhydrique, qui, traitée par l'eau, fournit une solution renfermant de l'acide anisique et du méthanal. Il reste, contrairement à ce qu'on observe dans l'ozonolyse, un résidu résineux important. Dans les produits de l'oxydation on ne retrouve pas le composé fluorescent qui prend naissance en présence d'une quantité limitée d'oxygène. La réaction d'oxydation est analogue à celle qui a été signalée par Dufraisse dans le cas de l' $\alpha$ -chlorostyrolène (5).



*Résidu de distillation.* — Ce résidu recristallisé dans le benzène donne un produit cristallisé en large lamelles blanches brillantes fondant à 143°.

C'est l' $\alpha$ -bis-(4-méthoxyphényl)-éthylène : C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>.



- (1) Analyse C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> Calc. C 80,00 H 6,67 Tr. C 79,70 79,54 H 7,16 6,60  
 (2) Cryoscopie (benzène) Calc. M = 240 Tr. M = 220  
 (3) Dosage des groupes OCH<sub>3</sub> (Zeisel) Calc. OCH<sub>3</sub> 25,8 Tr. 27,0

4° L'oxydation par le bichromate de potassium donne quantitativement la 4.4'-diméthoxy-benzophénone, F. = 144°.

Ce composé avait déjà été préparé par Gattermann (6) à partir de l'anisole, du chlorure d'acétyle et du chlorure d'aluminium.

#### IV. — *Traitement de l' $\alpha$ . $\beta$ -dichloroéthylanisol brut par la potasse alcoolique.*

Le dichlorure brut provenant de 1 molécule d'anisol est traité pendant 4 heures au bain-marie par une solution de 112 g. de potasse dans 100 g. d'eau et 300 g. d'alcool à 95°. On chasse une partie de l'alcool par distillation, on ajoute de l'eau et on extrait à

(5) DUFRAISSE et VIEL, *Bull. Soc. chim.* (4), 1925, 37, 876.

(6) GATTERMANN, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1880, 22, 1132.

l'éther. On essore 17 g. d' $\alpha$ . $\alpha$ -bis-(4-méthoxy-phényl)-éthylène, F. = 143°, qui est peu soluble dans l'éther. Après distillation de l'éther, la distillation dans le vide du produit obtenu donne les fractions suivantes.

(1)	Eb <sub>10</sub> : 50-60°	11 g.	(anisol)
(2)	115-130°	34 g.	
(3)	140-150°	30 g.	
(4)	Résidu	25 g.	

La fraction 2 est constituée par le para-méthoxy  $\alpha$ -chlorostyrolène que l'on peut faire cristalliser. La fraction 3, redistillée, passe presque entièrement entre 145 et 148° sous 16 mm.; sa densité et son indice sont les suivants :

$$d_4^{20} = 1,113 \quad n_D^{20} = 1,5230$$

Cette fraction est constituée par le para-méthoxy ( $\alpha$ -éthoxy- $\beta$ -chloro)-éthylbenzène, composé que nous retrouverons plus loin dans l'action du cyanure de potassium sur le dichlorure, où nous indiquerons son identification.

Le résidu 4 est constitué presque uniquement par l' $\alpha$ . $\alpha$ -bis-(4-méthoxyphényl)-éthylène, F. = 143°.

V. — *Action du cyanure de potassium en solution hydro-alcoolique sur l' $\alpha$ . $\beta$ -dichloroéthylanisol. Préparation du para-méthoxy ( $\alpha$ -éthoxy  $\beta$ -chloro)-éthyl-benzène. C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>Cl.*

Dans le dichlorure brut provenant de la condensation d'une molécule d'anisol avec une molécule de chloracétal, on verse une solution de 70 g. de cyanure de potassium dans 100 g. d'eau et 250 g. d'alcool à 95°. On porte le mélange à l'ébullition; la réaction se déclanche vers 60° et est très exothermique; elle dure un quart d'heure. On chauffe ensuite à reflux pendant une heure. Le produit brunit fortement par suite de la libération d'acide cyanhydrique. On essore le chlorure de potassium formé et on distille l'alcool sous pression réduite. On lave à l'eau puis on extrait à l'éther. La distillation donne les fractions suivantes :

(1)	Eb <sub>10</sub> : 55-60°		40 g.	(anisol n'ayant pas réagi)
(2)	Eb <sub>16</sub> : 120-130°	$n_D^{20} = 1,5080$	5 g.	
(3)	Eb <sub>18</sub> : 145-150°	$n_D^{20} = 1,5250$	53 g.	
(4)	Eb <sub>18</sub> > 200°	Résidu de distillation	10 g.	

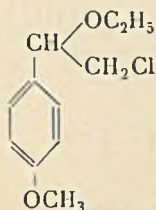
La fraction 2 est colorée en jaune et a une odeur analogue à celle du chloracétal; elle doit provenir de l'action de celui-ci sur le cyanure de potassium. La quantité très faible de ce produit ne nous a pas permis d'en faire l'étude.

Le résidu de distillation cristallise dans le ballon; par recristallisation dans le benzène, on obtient un composé bien cristallisé en lamelles, fondant à 212°. C'est le 4.4'-diméthoxystilbène.

La fraction 3 est soumise à une distillation fractionnée très serrée; on obtient ainsi une fraction de 30 g. ayant les constantes suivantes :

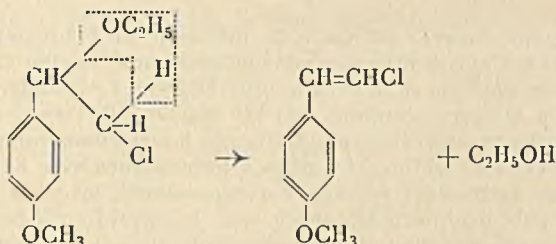
$$\text{Eb}_{18} : 147° \quad n_D^{20} = 1,5220 \quad d_4^{20} = 1,127$$

Cette fraction est constituée par le para-méthoxy ( $\alpha$ -éthoxy  $\beta$ -chloro)-éthylbenzène.



Analyse  $C_{11}H_{13}O_2Cl$  Calc. Cl 16,55 Tr. Cl 16,80

La constitution de ce produit a été vérifiée par les résultats de la pyrolyse. La distillation sous la pression atmosphérique avec entraînement par  $CO_2$  provoque le départ d'une molécule d'alcool et la formation de para-méthoxy  $\beta$ -chlorostyrolène. En effet, par distillation du produit de la pyrolyse, on peut isoler un peu d'alcool éthylique (mêlé à de l'aldéhyde acétique) et une fraction importante (environ 70 0/0 du poids du composé soumis à la pyrolyse),  $Eb_{16} = 133-138^\circ$ ,  $n_D^{20} = 1,5700$ , qui cristallise par refroidissement. Par essorage on isole le para-méthoxy  $\beta$ -chlorostyrolène, fondant à  $32^\circ$ . La réaction est la suivante :



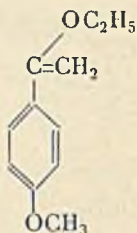
*Traitement du para-méthoxy ( $\alpha$ -éthoxy  $\beta$ -chloro)-éthylbenzène par l'éthylate de sodium.*

18 grammes de para-méthoxy ( $\alpha$ -éthoxy  $\beta$ -chloro)-éthylbenzène ont été traités pendant 3 heures au bain-marie par une solution d'éthylate de sodium dans l'alcool (5 g. de sodium dans 100 g. d'alcool absolu). Il se forme un dépôt abondant de chlorure de sodium. On distille une partie de l'alcool, on traite par l'eau et on extrait à l'éther. La distillation sous pression réduite donne une fraction principale (10 g. environ) qui a les constantes suivantes :

$Eb_{16} : 135-137^\circ$   $n_D^{20} = 1,5395$   $d_4^{20} = 1,050$

Cette fraction est constituée par le para-méthoxy  $\alpha$ -éthoxystyrolène. En effet, cette fraction ne contient plus que des traces de chlore ; le dosage des groupes alcoyles par la méthode de Zeisel en présence d'anhydride acétique indique la présence de deux groupes alcoyles. ( $OCH_3 + OC_2H_5$ ) 0/0 Calc. 42,7 Tr. 38,6.

L'hydrogénation sur le platine d'Adams donne un peu de para-



éthylanisol ( $Eb_{16} = 83-85^\circ$ ,  $n_D^{20} = 1,5100$ ) et surtout du para-méthoxy- $\alpha$ -éthoxyéthylbenzène  $CH_3O-C_6H_4-CH_2-CH(OC_2H_5)$  qui a les constantes suivantes :

$$Eb_{16} : 114-115^\circ \quad n_D^{20} = 1,5080 \quad d_4^{20} = 0,935$$

Ce corps avait déjà été préparé par l'un de nous en chloroéthylant l'anisol et en traitant le chlorure formé par l'éthylate de sodium.

#### VI. — Préparation de quelques homologues de l' $\alpha$ et du $\beta$ -chlorométhoxystyrolène.

Nous avons essayé d'étendre la méthode de condensation du chloracétal à d'autres éthers oxydes phénoliques : l'ortho et le para crésolate de méthyle et le thymate de méthyle. Les rendements en dichlorures  $\alpha\beta$  correspondants ont été faibles (de l'ordre de 5 0/0 par rapport aux éthers oxydes initiaux), aussi avons nous préféré préparer les  $\alpha,\beta$ -dichloroéthylanisols homologues par fixation de  $Cl_2$  sur les méthoxystyrolènes correspondants, lesquels ont été préparés par déchlorhydratation sur la pyridine des dérivés  $\alpha$ -chloroéthylés des homologues de l'anisol. Les rendements en dichlorures atteignent ainsi 25 0/0. Le traitement de ces dichlorures par l'éthylate de sodium ou par la pyridine conduit ensuite aux  $\alpha$  ou aux  $\beta$  chlorostyrolènes.

Nous avons ainsi préparé par cette méthode les para-méthoxy  $\alpha$  et  $\beta$  chlorostyrolènes déjà obtenus directement, puis les méthyl-3-méthoxy-4  $\alpha$ - et  $\beta$ -chlorostyrolènes, les méthyl-5-méthoxy-2  $\alpha$ - et  $\beta$ -chlorostyrolènes et les méthyl-2 isopropyl-5 méthoxy-4  $\alpha$ - et  $\beta$ -chlorostyrolènes.

Les chlorures  $\beta$  sont stables, les chlorures  $\alpha$  au contraire s'oxydent à l'air plus rapidement en se décomposant partiellement. Voici les constantes et les analyses de ces composés :

##### Méthyl-3 méthoxy-4 $\alpha$ -chlorostyrolène, $C_{10}H_{11}OCl$ (I).

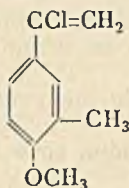
Liquide  $Eb_{18} : 145-150^\circ \quad n_D^{20} = 1,5030 \quad d_4^{20} = 1,163 \quad \text{Calc. Cl } 19,45 \quad \text{Tr. Cl } 20,2$

##### Méthyl-3 méthoxy-4 $\beta$ -chlorostyrolène, $C_{10}H_{11}OCl$ (II).

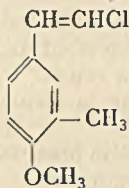
Solide (lamelles blanches)  $Eb_{18} : 155-158^\circ \quad F. = 65^\circ,5 \quad \text{Calc. Cl } 19,45 \quad \text{Tr. Cl } 19,44$

*Méthyl-5 méthoxy-2  $\alpha$ -chlorostyrolène*,  $C_{10}H_{11}OCl$  (III).Liquide  $Eb_{16}$  : 135-137°  $n_D^{20} = 1,5488$   $d_4^{20} = 1,113$  Calc. Cl 19,45 Tr. Cl 18,60*Méthyl-5 méthoxy-2  $\beta$ -chlorostyrolène*,  $C_{10}H_{11}OCl$  (IV).Liquide  $Eb_{16}$  : 143-145°  $n_D^{20} = 1,5715$   $d_4^{20} = 1,178$  Calc. Cl 19,45 Tr. Cl 20,7*Méthyl-2 isopropyl-5 méthoxy-4  $\alpha$ -chlorostyrolène*  $C_{13}H_{17}OCl$  (V).Liquide  $Eb_{16}$  : 138-160°  $n_D^{20} = 1,5230$  Calc. Cl 15,80 Tr. Cl 16,03

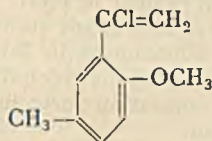
Il se produit dans la même réaction une quantité importante de méthyl-2 isopropyl-5 méthoxy-4 ( $\alpha$ -éthoxy  $\beta$ -chloro)-éthylbenzène,  $Eb_{16} = 164-165^\circ$ ,  $n_D^{20} = 1,5260$ , qui donne par pyrolyse le chlorure  $\beta$  (VI). Il se produit également une certaine quantité d'un composé,  $Eb_{16} = 145-150^\circ$ ,  $n_D^{20} = 1,5235$  qui est probablement le méthyl-2 isopropyl-5 méthoxy-4  $\alpha$ -éthoxystyrolène).

*Méthyl-2 isopropyl-5 méthoxy-4  $\beta$ -chlorostyrolène*,  $C_{13}H_{17}OCl$  (VI).Liquide  $Eb_{16}$  : 155-160°  $n_D^{20} = 1,5578$   $d_4^{20} = 1,095$  Calc. Cl 15,80 Tr. Cl 16,50

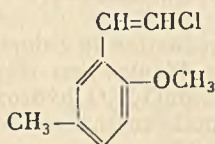
(I)



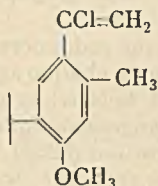
(II)



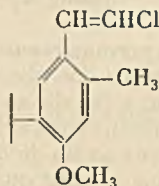
(III)



(IV)



(V)



(VI)

**N° 21. — Note sur la réduction par les charbons actifs de composés minéraux oxydants en solution;**  
par A. RAMAT.

(5.7.1939 )

Les charbons actifs utilisés comme décolorants agissent par adsorption. Dans différents cas, où l'électrolyte est un oxydant, la solution présente un certain temps les réactions du composé de degré d'oxydation immédiatement inférieur à celui du corps considéré. Cette phase de réduction précédant l'adsorption peut être mise nettement en évidence.

Des recherches récentes ont montré que les sels d'acides forts et bases fortes en solution, ne sont adsorbés qu'après hydrolyse. Les charbons activés à haute température adsorbent l'acide et libèrent la base. Pour les autres charbons, l'inverse se produit. Dans les solutions de sels acides forts-bases faibles ou acides faibles-bases fortes, le même phénomène se produit parallèlement à l'adsorption de molécules non hydrolysées.

Ces études ne rendent pas compte de phénomènes de réduction qui, dans certains cas, sont fort nets.

Ils sont particulièrement faciles à observer avec les solutions de permanganate.

Le charbon utilisé est du charbon adsorbant *granulé* activé à la vapeur d'eau.

50 cm<sup>3</sup> d'une solution sensiblement décimale de permanganate sont mis en contact avec 5 g. de charbon *dépoussiéré* (les poussières rendent moins visibles les variations de teinte).

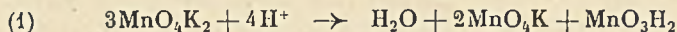
Une légère agitation permet de voir passer la coloration du violet au violet brun, brun, brun vert, vert bleuté, vert foncé franc.

En laissant reposer, on repasse au brun rouge. Une nouvelle agitation ramène le vert.

Il arrive cependant un moment où on ne peut faire réapparaître le vert. Finalement la liqueur devient incolore en même temps qu'il se dépose un précipité brun rouge.

Cette coloration verte implique la formation du manganate par réduction.

Le manganate repasse suivant le processus connu, sous l'action de l'air (CO<sub>2</sub>) à l'état de permanganate.



Le permanganate reformé redonnera par réduction la coloration verte que l'on observe après chaque agitation. D'autre part, d'après ce qui a été dit au début, le charbon a libéré MnO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>. L'hydroxyde réagissant sur l'acide manganoux donne le manganate brun rouge observé en fin de décoloration (Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Pour vérifier que ce ne sont pas des produits contenus dans le charbon qui provoquent cette réduction, des essais comparatifs ont été faits avec des charbons lavés et des charbons privés par chauffage à 120° du CO et de H<sub>2</sub> qu'ils pourraient contenir (gaz des fours d'activation). Les lavages abaissent le pourcentage de cendres de 5 à 0,5 0/0. Les eaux de lavage ne présentent absolument aucun caractère réducteur, mais seulement une réaction alcaline très nette; en aucun cas elles ne provoquent de variation de teinte dans une liqueur de permanganate.

Les charbons ainsi traités permettent d'observer la même phase de réduction en manganate. Dans les charbons lavés, la coloration verte, bien que très nette est moins persistante, car on est en milieu neutre, alors que dans les autres cas, l'alcalinité du charbon ralentit fortement la réaction (1) : retour du manganate au permanganate.

Voici d'ailleurs l'aspect de diverses solutions de permanganate

après une première agitation de 20 secondes et 40 secondes de repos.

Volume de permanganate : 50 cm<sup>3</sup>. Poids de charbon 5 g.

MnO <sub>4</sub> K-N	MnO <sub>4</sub> K-N/2	MnO <sub>4</sub> K-N/3	MnO <sub>4</sub> K-N/10	Charbons
violet	violet foncé	vert bleu foncé	vert foncé franc	non traité
—	—	brun noir	vert sombre	lavé
—	—	brun vert	vert foncé franc	exempt CO et H <sub>2</sub>

Cette phase de réduction précédant l'adsorption peut être vérifiée également d'une façon fort nette pour les solutions de sulfate ferrique et de ferricyanure de potassium qui passent respectivement à l'état de sulfate ferreux et de ferrocyanure de potassium. Les essais ont été effectués exclusivement avec des charbons très bien lavés et passés à 120°.

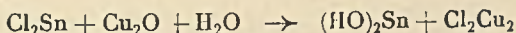
(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>. — 100 cm<sup>3</sup> d'une solution à 5 0/0 sont agités avec 10 g. de charbon pendant 20 secondes. On prélève alors quelques cm<sup>3</sup> du liquide déjà presque incolore et on les fait couler dans une solution à 5 0/0 de FeCy<sub>6</sub>K<sub>3</sub>. On obtient immédiatement la coloration bleue indiquant la présence de SO<sub>4</sub>Fe, coloration que les eaux de lavage du charbon, filtrées, puis additionnées de ferricyanure ne donnent nullement avec (SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub> (coloration brune). En répétant les mêmes essais avec des solutions de ferricyanure à la place de solution de sulfate ferrique on note aisément la formation de ferrocyanure (indicateur (SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>).

Les résultats indiqués ici sont ceux qui sont directement observables sans travail d'analyse ou de séparation. Il est probable qu'une infinité d'autres absorptions sont précédées de réductions plus ou moins complètes, à la seule condition que les composés envisagés soient susceptibles de passer facilement à un degré d'oxydation moindre.

## N° 22. — Action de l'oxyde cuivreux sur divers composés; E. MONTIGNIE.

(6.7.1939.)

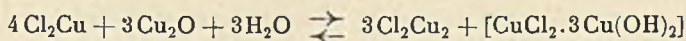
Lé chlorure stanneux décompose l'oxyde cuivreux, à froid, en donnant du chlorure cuivreux et de l'hydroxyde stanneux suivant l'équation :



à chaud, la réaction est très rapide et on obtient un composé légèrement grisâtre.

Le chlorure stannique donne également du chlorure cuivreux et de l'hydroxyde stannique.

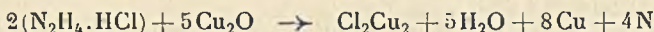
Le chlorure cuivrique est lentement décomposé à froid, rapidement à l'ébullition, en chlorure cuivreux et oxychlorure cuivrique. Réaction d'équilibre qui, à chaud, a lieu de gauche à droite, à froid en sens inverse :



En préparant de l'iodure cuivrique par action du sulfate de cuivre sur l'iodure de potassium et en faisant agir l'oxyde cuivreux on obtient un mélange d'iodure cuivreux et d'oxyiodure; la solution filtrée est brune, elle contient de l'iode provenant de la décomposition de l'iodure cuivrique instable.

Le chlorure mercurique est réduit à chaud en chlorure mercureux puis en mercure; de même l'azotate mercureux donne du mercure.

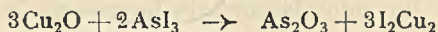
Le chlorhydrate d'hydrazine donne facilement du chlorure cuivreux se dissolvant à chaud et se déposant par refroidissement, il se dégage de l'azote :



Le chlorhydrate de semicarbazide donne à chaud une solution bleue, un dégagement d'azote et un peu d'ammoniac.

Le chlorhydrate d'hydroxylamine dégage de l'azote en donnant du chlorure cuivreux.

L'iodure d'arsenic à chaud en solution aqueuse est décomposé avec formation d'iodure cuivreux :



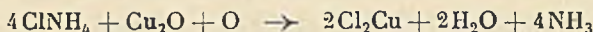
#### *Propriétés basiques de l'oxyde cuivreux.*

On sait qu'avec les acides  $\text{Cu}_2\text{O}$  donne des sels cuivreux, c'est un oxyde basique faible.

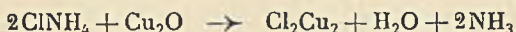
Une propriété intéressante à signaler est son action sur les sels ammoniacaux sur lesquels il agit comme une base forte telle que  $\text{HOK}$ ,  $\text{HONa}$ .

En présence d'oxyde cuivreux, tous les sels ammoniacaux dégagent de l'ammoniac.

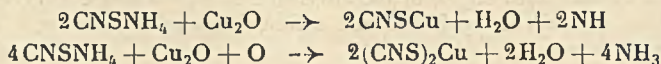
En triturant au mortier du chlorure d'ammonium et de l'oxyde cuivreux on constate un dégagement de  $\text{NH}_3$  avec formation de chlorure cuivrique :



à chaud, dans un tube fermé, on obtient un résidu de chlorure cuivreux :

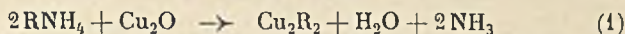


Avec les solutions aqueuses de sels ammoniacaux, bromure, phosphate, acétate, oxalate, sulfocyanure, etc., on obtient toujours une solution bleue de complexe cuivrique et un départ d'ammoniac. Avec le sulfocyanure d'ammonium, il se dépose un mélange gris de sulfocyanures cuivreux et cuivrique :





La réaction générale de décomposition des sels ammoniacaux par l'oxyde cuivreux peut donc se formuler :



$\text{Cu}_2\text{R}_2$  peut s'oxyder à chaud et donner  $\text{CuR}_2$  ou encore  $\text{Cu}_2\text{R}_2$  peut être instable :



Notons que le chloramidure de mercure,  $\text{Hg} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix} \right.$  qui n'est pas décomposé par la potasse est détruit par l'oxyde cuivreux et donne un dégagement d'ammoniaque.

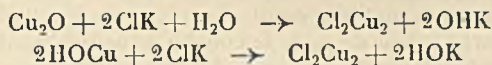
D'autre part, nous savons que :

1° L'eau oxygénée est aisément décomposée par  $\text{Cu}_2\text{O}$  ;

2° Le soufre en suspension dans l'eau donne rapidement à l'ébullition du sulfure cuivreux  $\text{Cu}_2\text{S}$  ;

3° L'ammoniaque dissout l'oxyde avec formation d'un complexe ;

4° Il réagit sur les chlorures, bromures, iodures alcalins et alcalino-terreux en mettant l'alcali en liberté ; la réaction commence à froid sauf pour les chlorures alcalins. A chaud elle est plus rapide mais elle reste néanmoins faible avec les chlorures alcalins. Elle se fait facilement à froid avec l'hydroxyde  $\text{HO} \text{Cu}$  :



de même le chlorure de magnésium donne l'hydroxyde  $(\text{HO})_2\text{Mg}$ .

Ces diverses propriétés présentent certaines analogies avec celles de l'oxyde d'argent. Toutefois l'oxyde cuivreux n'absorbe pas l'anhydride carbonique de l'air ; mais l'hydroxyde fraîchement préparé l'absorbe en donnant des carbonates complexes.

$\text{Cu}_2\text{O}$  n'est pas réduit par les métaux tels que le zinc, le cadmium, l'étain, le mercure.

L'iode en présence d'eau ne donne aucune réaction, tandis que l'oxyde d'argent donne dans ces conditions de l'iodure d'argent et de l'acide iodique.

(Laboratoire de l'auteur,  
112, rue de Dunkerque, Tourcoing.)

### N° 23. — Coefficient tampon des vins ; par E. CANALS et M<sup>lle</sup> P. VERGNES.

(8.7.1939.)

L'établissement de la courbe des variations du  $p_{\text{H}}$  d'un vin au cours de la neutralisation montre l'existence de plusieurs points d'inflexion dont les tangentes sont les unes horizontales (à  $p_{\text{H}} = 4,05$ , 4,46 ; 4,80) une autre verticale (à  $p_{\text{H}}$  compris entre 8,4 et 8,8).

Les premiers points correspondent aux  $p_K$  des acidités secondes de l'acide tartrique et de l'acide malique et au  $p_K$  de l'acide acétique, le point à tangente verticale correspond au point de neutralisation du vin.

En utilisant le  $p_H$  4,05 du vin, on peut établir une méthode de dosage de l'acide tartrique.

On sait que l'on appelle effet tampon d'une solution, la résistance de celle-ci aux brusques variations du  $p_H$ . On chiffre cet effet par le rapport :

$$t = \frac{\Delta m}{\Delta p_H}$$

$\Delta m$  étant la quantité d'acide ou de base nécessaire pour produire une variation  $\Delta p_H$  du  $p_H$ ;  $t$  est appelé *coefficient tampon*.

Nous avons essayé de déterminer ce coefficient pour quelques vins rouges, rosés et blancs.

En établissant la courbe des variations du  $p_H$  d'un vin pendant sa neutralisation, les  $p_H$  étant déterminés électrométriquement, soit avec une électrode à quinhydrone soit avec des électrodes à antimoine, soit encore avec une électrode à hydrogène, nous avons obtenu des courbes en S.

Entre les  $p_H$  2,9 et 5, la courbe présente plusieurs points d'inflexion dont les tangentes sont horizontales, ces points correspondant à des valeurs maxima de  $t$ .

D'autre part au delà du  $p_H$  5, la courbe de neutralisation présente une partie sensiblement rectiligne. En examinant les valeurs de  $t$  entre les  $p_H$  5 et 11, on constate que le coefficient tampon passe par un minimum, correspondant au point d'inflexion dont la tangente est verticale; c'est le point d'équivalence pour lequel l'acidité totale du vin est exactement saturée.

Si à l'ordonnée  $p_H$  7 on mène une parallèle aux abscisses, celle-ci coupe la partie sensiblement rectiligne de la courbe en un point dont l'abscisse donne le nombre de  $\text{cm}^3$  de solution de  $\text{HONa}$  titrée pour la neutralisation à  $p_H$  7.

La dernière partie curviligne de la courbe, de  $p_H$  9 à  $p_H$  12,6, est régulière et ne présente, du moins dans nos mesures, aucun autre point d'inflexion.

En comparant les valeurs obtenues pour l'établissement de la courbe de neutralisation et celles fournies par les dosages habituels de l'acidité totale des vins, on constate que l'acidité mesurée à la phénolphthaléine correspond au point d'équivalence. Celui-ci pour nos échantillons, oscillait entre les  $p_H$  8,4 et 8,8 valeurs dépassant nettement la neutralité ionique des solutions.

La courbe de neutralisation présente encore un intérêt plus grand dans la région comprise entre les  $p_H$  3 et 5, région où l'on observe les points d'inflexion à tangente horizontale. Tous les vins montrent un coefficient tampon élevé aux  $p_H$  4,05 et 4,46; ce sont là les valeurs des  $p_K$  des acidités secondes de l'acide tartrique et de l'acide malique. On observe parfois encore un autre point d'inflexion à  $p_H$  4,80, il correspond au  $p_K$  de l'acide acétique.

Nous avons entrepris l'étude systématique dans les vins, du point d'inflexion correspondant au deuxième  $p_K$  de l'acide tartrique.

Tout d'abord avec des solutions titrées d'acide tartrique pur, nous avons déterminé la proportion de HONa N/10 nécessaire pour obtenir  $p_H$  4,05 ; ensuite en utilisant les courbes de neutralisation obtenues avec des échantillons de vins de régions différentes, nous avons déterminé le nombre de  $cm^3$  de solution alcaline titrée nécessaire pour obtenir  $p_H$  4,05 et calculé la proportion d'acide tartrique correspondant à ces nombres. Comparativement, l'acide tartrique était dosé dans les échantillons de vin par la méthode Pasteur-Reboul.

Liquides		HONa N/10 en $cm^3$ pour 10 $cm^3$ de vin	Acide tartrique en g. 0/00	
			par $p_K$	Pasteur-Reboul
Solution ac. tartrique à 3 g. 0/00.		2,7		
Solution ac. tartrique à 4,20 0/00.		3,8		
Solution ac. tartrique à 5,20 0/00.		4,7		
Vin Montpellier (Hérault).....	rouge	4,35	5,01	4,85
Vin Gignac (Hérault).....	rouge	3,25	3,75	4,12
Vin Mireval (Hérault).....	rouge	3,50	4,03	3,83
Vin Tressan (Hérault).....	rouge	2,75	3,11	2,83
Vin Tressan (Hérault).....	rouge	2,60	3	3,22
Vin Vauvert (Gard).....	rosé	2,25	2,59	2,55
Vin Frontignan (Hérault).....	blanc sec	4,8	5,33	5,17
Vin Frontignan (Hérault).....	blanc sec	4,8	6,44	6,50

Nous avons également porté notre investigation sur les vins doux pour lesquels la méthode de Pasteur Reboul n'est pas sûre ; nous avons comparé nos résultats avec ceux fournis par la méthode Kling-Peynaud.

Liquides		HONa N/10 en $cm^3$ pour 10 $cm^3$ de vin	Acide tartrique en g. 0/00	
			par $p_K$	Kling-Peynaud
Vin Vauvert (Gard).....	grenache doux	5,7	6,38	6,32
Vin Frontignan (Hérault).....	blanc doux nat.	2,1	2,33	2,30
Vin Frontignan (Hérault).....	mistelle	3,5	3,88	3,80
Vin Frontignan (Hérault).....	rouge doux nat.	2,5	2,78	2,83
Vin Frontignan (Hérault).....	rouge	2,5	2,78	2,71

Ces résultats nous montrent que l'on peut doser l'acide tartrique total d'un vin en utilisant la neutralisation de celui-ci jusqu'à  $p_H$  4,05 ; pour les vins rouges on utilisera la méthode électrométrique et pour les vins blancs la méthode chromométrique de détermination du  $p_H$ .

### Méthode électrométrique.

On constitue une pile avec une électrode à quinhydrone comme pôle positif et une électrode au calomel comme pôle négatif. L'électrode à quinhydrone est constituée par un petit cristalliseur pouvant recevoir aisément la solution titrée alcaline et renfermant 10  $cm^3$  saturé de quinhydrone. En outre l'électrode au calomel et à ClK saturé, par son tube latéral garni d'un robinet tenu fermé communique avec le vin. On ajoute progressivement HONa N/10 dans le vin. On agite pour saturer le mélange de quinhydrone et on prend la différence de potentiel jusqu'à ce que l'on obtienne celle correspondant à  $p_H$  4,05.

*Méthode chromométrique.*

Pour les vins blancs ou rosés peu colorés, la méthode chromométrique donne des résultats satisfaisants à condition d'utiliser le comparateur de Walpole.

On commence d'abord par déterminer approximativement la quantité de HONa N/10 nécessaire pour obtenir  $p_H$  4,05. Le tube étalon servant pour la comparaison est constitué par une solution acéto-acétique de  $p_H$  4,05 additionnée le bleu de bromophénol de Clark et Lubs.

Il faut avoir soin, lorsque l'on compare au Walpole, de grouper selon l'axe de vision, d'une part, le tube contenant le vin analysé, le colorant et la solution alcaline, précédé d'un tube d'eau distillée, et d'autre part, le tube contenant le mélange tampon et le colorant précédé d'un tube renfermant 10 cm<sup>3</sup> de vin additionné de la même quantité de solution alcaline que le tube à essayer, car celle-ci a pour certains vins une action sur la matière colorante provoquant une coloration supplémentaire.

Ensuite, en tenant compte de cette première détermination, on prépare une série de tubes renfermant 10 cm<sup>3</sup> de vin et des quantités convenables de HONa N/10 de façon à obtenir des  $p_H$  allant de 3,8 à 4,2, tubes que l'on compare successivement au tube étalon. On détermine ainsi exactement la quantité de HONa nécessaire pour obtenir le  $p_H$  4,05, et par suite la proportion d'acide tartrique du vin.

(Laboratoire de Physique. Faculté de Pharmacie de Montpellier.)

**N° 24, — Spectres de fluorescence des vins; par  
E. CANALS et H. COLLET.**

(8.7.1939.)

L'étude spectrographique de la fluorescence des vins a été faite en excitant, par la raie 367 m $\mu$  de l'arc au mercure, les vins ramenés au préalable au même éclat.

Pour chaque spectre on a établi son étendue et son intensité évaluées par comparaison avec une solution étalon de sulfate de quinine.

La constatation de la fluorescence des vins n'est pas un fait récent. Certains œnologues ont essayé de différencier les vins d'origines diverses par la couleur de la lumière de fluorescence émise par les vins irradiés en lumière de Wood. D'autres, à l'aide de papiers filtres, faisaient absorber par ascension capillaire un volume déterminé de vin et notaient la lumière de fluorescence de ces papiers éclairés par des rayons U. V. La divergence dans les résultats obtenus montre le peu de certitude de ces essais; d'ailleurs l'œil est un mauvais juge pour l'appréciation d'une couleur.

On a également pensé préciser ces essais, en agissant non plus sur le vin total, milieu complexe dont certaines substances échappent encore à l'analyse, mais sur les produits extraits de ces vins à l'aide de dissolvants appropriés. Disons tout d'abord que les dissolvants habituellement utilisés en chimie analytique ne sauraient tous convenir parce que certains d'entre eux sont au bout d'un temps plus ou moins long partiellement décomposés par la lumière U. V. et deviennent fluorescents. D'autre part même parmi les dissolvants stables aux U. V. certains ne sont pas fournis par l'industrie dans un état de pureté optique suffisant, ils peuvent présenter une fluorescence plus ou moins marquée. Toutefois en rectifiant par distillation dans le vide ces dissolvants chimiquement purs, on peut obtenir des produits convenables pour les essais qui nous intéressent. Evidemment chaque dissolvant, extrait du vin, un ensemble de substances qui lui est particulier, ou du moins n'enlève la même substance qu'à des taux différents. Il n'est donc pas étonnant que l'on observe des lumières de fluorescence de couleurs variables avec les divers dissolvants. Nous avons nous-mêmes pu constater avec des vins rouges toute une gamme de couleurs difficilement appréciables à l'œil allant du violet foncé au mauve argent avec des intensités variables.

L'examen qualitatif de la fluorescence ne paraît donc pas devoir donner des termes de comparaison bien sûrs ; des essais plus précis s'imposaient, c'est ce que nous avons essayé de réaliser.



Nous avons envisagé deux techniques d'essais en opérant :

1° Sur le vin total ;

2° Sur les substances extraites du vin par un dissolvant approprié.

Dans un cas comme dans l'autre, nous avons étudié spectrographiquement la fluorescence du produit examiné, puis comparé celle-ci à celle fournie par une substance étalon. Le choix de cette dernière nous a demandé quelques tâtonnements puisqu'il fallait pour des mesures de quelque précision, obtenir dans les mêmes conditions d'observation, une fluorescence d'intensité fixe. Nous avons écarté la glycérine, pourtant utilisée par Werder et Zach, à cause de la difficulté d'obtention d'un produit pur. C'est une solution sulfurique de sulfate basique de quinine chimiquement pur à 4 g. 0/00 et de  $p_H = 2$ , qui nous a donné toute satisfaction.

*Obtention des spectres.*

Nous avons excité la fluorescence de nos vins ou de nos liquides d'extraction, par la raie 366  $m\mu$  de l'arc au mercure ; les radiations de l'arc ont été filtrées par un écran de Wood de 4 millimètres d'épaisseur, qui ne laisse passer sensiblement que la radiation précitée.

Nous avons formé l'image de l'arc au sein du liquide à étudier au moyen d'une lentille en quartz. Le liquide est contenu dans une cuve de verre à faces parallèles dont la partie supérieure (par où passe la radiation excitatrice) est fermée par une lame de quartz

de façon à éviter la chute de poussières dans le liquide. L'image de l'arc est prise en bout par la fente du spectrographe. Les bords supérieurs de la cuve étaient noircis, de façon à éviter la fluorescence parasite du verre.

Les vins ont été débarrassés de toute trace de particules en suspension dans le liquide par centrifugation.

Pourtant une difficulté se présentait. On sait que le vin pur est très opaque aux radiations violettes et ultra violettes, de sorte que la lumière excitatrice est partiellement absorbée et la faible lumière de fluorescence excitée l'est également dans la mince couche de vin qui sépare l'image de l'arc du bord de la cuve. Dans de telles conditions l'obtention d'un bon cliché aurait demandé des poses trop longues. Il convenait donc de diluer les vins, mais quelle dilution prendre, puisque ces derniers ont des opacités différentes ? Pour que les vins puissent être examinés dans les mêmes conditions il fallait les observer en leur donnant une base commune. Pour cela nous avons choisi l'éclat. L'un de nous (1), dans les essais colorimétriques des vins, a établi avec un analyseur trichrome, leur éclat et montré que celui-ci est variable. C'est pourquoi, dans nos essais de fluorescence, nous avons ramené par dilution tous nos échantillons à posséder le même éclat.

La dilution s'imposant, il s'agissait de déterminer avec quel liquide celle-ci serait faite. Au préalable nous avons fait pour un échantillon (vin n° 6) deux dilutions dans les mêmes proportions, l'une ( $G_1$ ) avec de l'eau distillée, l'autre ( $G_2$ ) avec de l'alcool de degré identique à celui du vin. Nous avons utilisé la dilution par le mélange hydroalcoolique de même degré que le vin, pour ne pas changer le degré du vin d'abord et pour éviter ensuite, les modifications ioniques que l'addition d'eau ne peut manquer d'entraîner.

De façon à nous rendre compte si certaines substances volatiles du vin étaient fluorescentes nous avons également opéré sur les *distillats* acides ou neutres, c'est-à-dire obtenus directement ou après neutralisation des vins.

Nous avons de même opéré avec les *substances extraites des vins*, en utilisant comme L. Genevois (2) le trichloreéthylène optiquement pur comme dissolvant. Un volume de vin blanc était traité par un égal volume de dissolvant, l'extraction se faisant en trois reprises.

#### *Représentation des résultats.*

Un spectre de fluorescence se caractérise d'abord par son étendue puis par son intensité. La mesure de l'espace spectral occupé est facile, celle de l'intensité l'est beaucoup moins lorsqu'on ne dispose pas (comme c'était le cas pour nous) d'un microphotomètre enregistreur. Ne possédant que le microphotomètre de Fabry et Buisson nous avons dû effectuer des pointés très nombreux et calculer ensuite les densités optiques, ce qui a été particulièrement long et délicat. Nos pointés étaient effectués pour diverses longueurs

(1) H. COLLET, Thèse Pharmacien Supérieur, Montpellier, 1939.

(2) L. GENEVOIS. Recherche de la flavine dans les vins blancs. *Bull. Soc. Chim.*, 1934, 1, 1504.

d'ondes espacées en moyenne de 50 Å environ. Les densités optiques ainsi obtenues étaient comparées à celle fournies par le spectre de fluorescence étalon. Chaque plaque comportait le spectre de fluorescence du vin et toute une série de spectres de fluorescence de l'étalon, obtenus avec des temps de pose différents (ceux-ci oscillant entre 5 minutes et 2 heures). Nous avons pu ainsi pour chaque vin, déterminer la longueur d'onde correspondant au maximum d'intensité de fluorescence.

Comme ces spectres avaient été obtenus sur des plaques pouvant être différentes (quoique nous avons toujours employé des plaques de même marque « Guillemillot Superfulgur » celles-ci provenant de la même boîte pour la même série d'expériences) nous avons pour obvier à cet inconvénient opéré de la façon suivante. Tout d'abord, nous avons établi la courbe de noircissement d'une plaque en utilisant la fluorescence de l'étalon. On sait que ces courbes sont en forme d'S comportant une partie rectiligne correspondant au temps d'exposition normal. Nous avons donné arbitrairement la valeur 100 au temps de pose correspondant à l'extrémité supérieure de la partie rectiligne (qui dans notre cas est de 90 minutes) et la valeur 0 à celui correspondant à la partie inférieure (soit 10 minutes). Nous déterminions à l'aide de cette courbe, par interpolation graphique, le temps en minutes correspondant aux densités optiques obtenues avec les vins et cela pour des longueurs d'ondes diverses. Nous comparions ainsi toutes nos densités optiques à la même plaque et obtenions le pourcentage de l'intensité de fluorescence correspondant. Il suffisait ensuite de dresser pour chaque vin la courbe représentative des pourcentages de fluorescence en fonction de la longueur d'onde.

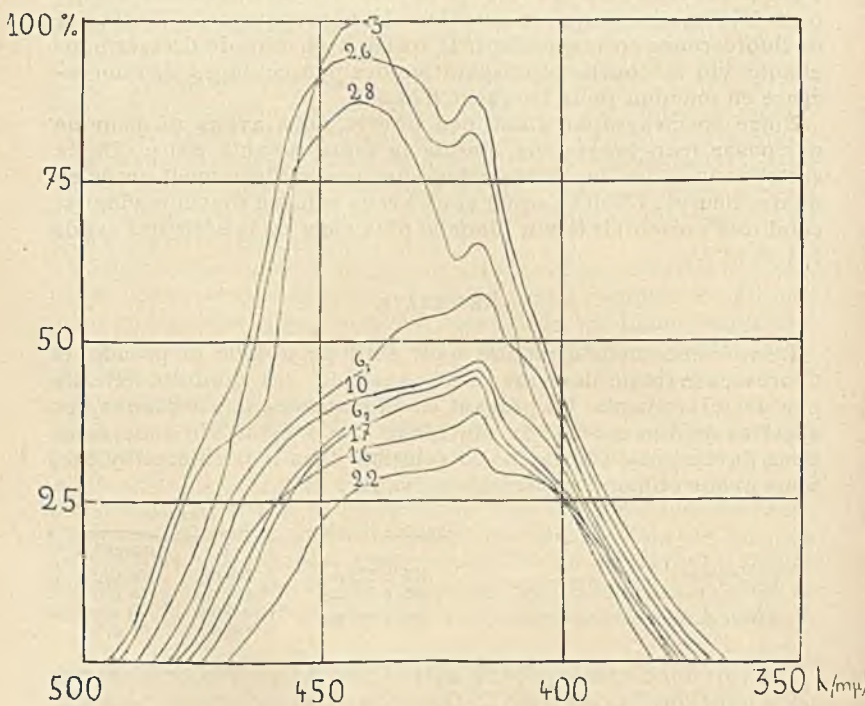
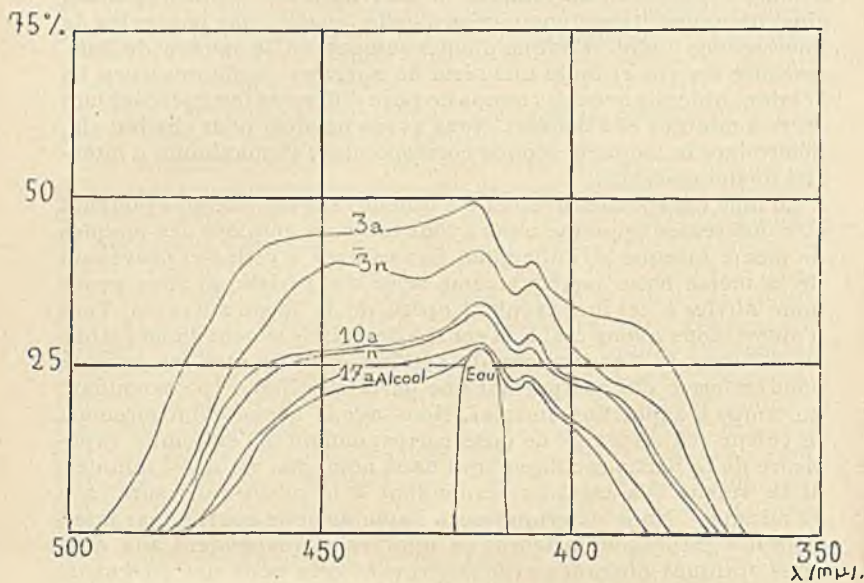
Notre spectrographe étant peu ouvert, nous avons dû pour ne pas poser trop longtemps, élargir la fente jusqu'à 300 μ. De la sorte, nous avons pu obtenir des spectres suffisamment posés en quatre heures. L'éclat auquel nous avons ramené tous nos vins est celui que présentait le vin blanc le plus clair de la série qui est de  $114 \times 10^{-2}$ .

### RÉSULTATS.

L'expérience nous a montré qu'il était préférable de prendre la fluorescence totale des vins plutôt que celle des produits extraits par des dissolvants. En prenant en effet sur une même plaque, les spectres de fluorescence du vin blanc n° 9 pur, du vin débarrassé de la flavine, et de la flavine en solution dans le trichloroéthylène, nous avons obtenu les résultats suivants :

	Etendue du spectre	Maximum	
		λ	Intensité
Vin n° 9 pur.....	495 à 378 mμ	440 mμ	68 0/0
Vin sans flavine.....	495 à 390 mμ	440 mμ	63 0/0
Flavine dans le trichloroéthylène...	480 à 378 mμ	408 mμ	26 0/0
		435 mμ	24 0/0

On voit donc que le produit extrait par le trichloroéthylène, que nous appelons flavine avec L. Genevois, n'intervient que pour une





faible part dans la fluorescence du vin étudié, il reste encore d'autres substances fluorescentes que nous ne pouvions négliger dans notre étude. C'est pourquoi, nous ne donnons ici que les résultats obtenus uniquement avec les vins.

	$\lambda$ ( $m\mu$ )	490	480	470	460	450	440	430	418	408	300	380	Etendue du spectre	Maximum	
														Place	Valeur
3 rosé Algérie	2,5	22,5	35	47,5	92,5	98,5	85	82,5	56	25	10	de 494 à 370	$m\mu$	443	99 0/0
26 rosé Hérault	5	25	40	75	91,5	94,5	90	88,5	58	22,5	12,5	494 à 368		443	95
28 blanc Hérault		11,5	31	65	84	87	78	65,5	43	17	7	488 à 372		441	87,5
6 rouge Pyrénées-Orient. (dilué d'eau)		5	24	31	41	47	53,3	58	52	20	7	481 à 375		425	55
10 blanc Algérie	1	23	33	39	41,5	43	46	43	16	6		481 à 376		425	43,5
6 rouge Pyrén. (dilué alcool)		8,5	24,5	33	38,5	42	45,5	33,5	15	5,5		478 à 370		425	42,5
17 rouge Algérie		5	21,5	32	37,5	40,5	43,5	32	15,5			376 à 382		425	41
16 rouge Algérie		13	24,5	30	33	35	38	30,5	14	5		480 à 378		422	35
22 rouge Hérault			8,5	21,5	28,5	30	33	28,5	15	7,5		470 à 378		420	30
3 acide	4	21	35	43,5	45	45	47	40	40,5	32	26	495 à 368		448	45
3 neutre		5	22	32,5	40	39,5	38	42,5	37,5	22	17	487 à 368		448	40
10 acide	2	16	26	27	28	29	34,5	30	20	7,5		484 à 370		430	30
10 neutre		14	24	26,5	27	28,5	33,5	28	21	9		480 à 372		430	29,5
17 acide		6	16,5	22,5	25	26	28	23,5	10,5			475 à 380		430	26
Alcool		4	15	20,5	22	23	27,5	19,5	6			480 à 382		430	23
Eau							27					422 à 414		418	27,5

### CONCLUSIONS.

Qu'il s'agisse des vins ou des distillats nous observons que :

1° L'étendue des spectres de fluorescence est variable, il en est de même et de façon plus nette de l'intensité, les spectres les plus intenses ayant évidemment une étendue plus grande. Le vin le moins fluorescent observé (n° 22) possède un spectre s'étendant de 470 à 380  $m\mu$ , le maximum d'intensité correspondant à 30 0/0 de l'étalon ; le plus fluorescent a un spectre s'étendant entre 494 et 370  $m\mu$  l'intensité du maximum valant 99 0/0 de l'étalon ;

2° Les vins rouges possèdent une fluorescence moins marquée que les vins rosés et blancs. D'autre part la longueur d'onde correspondant au maximum d'intensité de fluorescence se déplace vers les grandes longueurs d'ondes au fur et à mesure que le maximum croît. Ainsi le vin le moins fluorescent a son maximum à  $\lambda = 427 m\mu$ , pour le plus fluorescent le maximum est à  $\lambda = 443 m\mu$  ;

3° Les différentes courbes présentent toutes un autre maximum mais dans la même région spectrale et pour tous les vins. S'agit-il d'un phénomène typique au vin ? Non. L'unique longueur d'onde correspondant à ces maxima est égale à 418  $m\mu$ , or comme la raie excitatrice est 366  $m\mu$ , le calcul montre qu'il s'agit de la raie Raman de l'eau (3). D'ailleurs avec notre appareillage en irradiant de l'eau distillée pure nous avons obtenu une bande Raman dans

(3) Les différents auteurs donnent pour l'eau 3230, 3420, 3630  $cm^{-1}$  nos mesures donnent  $\nu = 3284 cm^{-1}$ . On voit qu'étant donnée la largeur de la bande observée par nous, la valeur que nous avons trouvée est approximativement la moyenne des fréquences Raman des deux raies les plus intenses de l'eau.

la même région spectrale ; ajoutons encore que ce cliché ne présentait pas de traces de fluorescence.

Avec certains vins nous avons même remarqué un autre maximum pour la longueur d'onde  $\lambda = 408 \text{ m}\mu$  correspondant à une des raies Raman de l'alcool (4) ;

4° Les courbes représentatives des fluorescences des distillats sont analogues à celles obtenues pour les vins rouges. Pour le distillat le moins fluorescent l'étendue est de 473 à 380  $\text{m}\mu$  et pour le plus fluorescent de 495 à 370  $\text{m}\mu$ . Les intensités de fluorescence oscillent entre 22 et 45 0/0 de l'étalon. On observe sur ces spectres les bandes de l'eau à 418  $\text{m}\mu$  et de l'alcool à 408  $\text{m}\mu$  ;

5° Nous avons comparé les distillats obtenus, après neutralisation du vin et sans neutralisation préalable. C'est toujours le distillat acide qui est légèrement plus fluorescent que le neutre ;

6° Les fluorescences des distillats sont toujours beaucoup plus faibles que celles des vins correspondants. Nous avons également effectué le spectre de fluorescence d'un mélange hydroalcoolique à 11°. L'intensité de fluorescence de celui-ci est la plus faible. Par conséquent la fluorescence des vins n'est donc qu'en partie (20 0/0 environ) due au mélange hydroalcoolique. Dans le distillat même, passent certaines substances volatiles fluorescentes, retenues, en partie au moins, par la neutralisation. Mais dans les vins il existe des substances fluorescentes fixes qui ne paraissent pas être les tannoïdes, puisque les vins rosés et blancs à éclat identique se trouvent être plus fluorescents que les vins rouges.

Il semble donc possible que l'on puisse par l'examen de l'intensité du spectre de fluorescence différencier des vins rosés et blancs des rouges décolorés ;

7° Nous n'avons remarqué aucune relation entre le  $p_{\text{H}}$  du vin et l'intensité de fluorescence.

(Laboratoire de Physique. Faculté de Pharmacie. Montpellier.)

## N° 25. — Systèmes binaires et ternaires séparés en deux couches liquides. Inversion des densités ; par P. MONDAIN-MONVAL et J. QUIQUEREZ.

(12.7.1939.)

L'étude de nombreux systèmes hétérogènes binaires ou ternaires séparés en deux couches liquides, nous a amené à examiner les diverses propriétés physiques des deux couches conjuguées dans une zone étendue soit de concentration, soit de température. C'est ainsi qu'en procédant à des mesures systématiques de densités du ternaire eau-alcool éthylique-toluène, étudié à 25°, nous avons pu reconnaître, non loin du point critique, le phénomène de l'inversion des densités des deux couches, se manifestant par un échange de leurs positions respectives. Ce phénomène curieux ne constitue pas

(4) Valeur donnée par KOHLRAUSCH pour une raie parmi les plus intenses : 2928  $\text{cm}^{-1}$ , valeur trouvée par nous : 2932  $\text{cm}^{-1}$ .

un fait accidentel, mais au contraire, comme nous le prouverons plus loin, un simple exemple d'un cas relativement fréquent. Il peut, en général, être prévu à priori en tenant compte de la densité des constituants, des coordonnées du point critique et, lorsqu'il s'agit de ternaires, du coefficient de répartition dans les couches conjuguées du constituant totalement miscible aux deux autres.

Antérieurement à nos recherches, l'observation du phénomène d'inversion de densités des couches conjuguées n'a été, à notre connaissance, signalée accidentellement qu'à deux reprises. L'une, en 1927, par Naoyasu Sata est relative au binaire Nicotine-Eau (1), l'autre découle des déterminations de Barbaudy sur le ternaire eau-alcool méthylique-benzène, effectuées en 1931 (2).

Nous exposerons tout d'abord les résultats auxquels nous sommes parvenus avec les systèmes binaires hétérogènes ou l'inversion de densité ne peut s'observer qu'assez exceptionnellement. Nous donnerons ensuite les résultats obtenus chez les ternaires où le même phénomène est beaucoup plus fréquent.

### *Inversion de densités des couches conjuguées chez les binaires.*

Nous avons étudié le phénomène d'inversion des densités chez les deux systèmes binaires hétérogènes *eau-aniline* et *eau-orthotolidine*. Pour chacun d'eux, nous avons suivi systématiquement les variations de densité des couches conjuguées en fonction de la température, ce qui permet, comme nous le rapportons plus loin, de situer avec exactitude la température à laquelle les densités des deux couches deviennent identiques.

L'observation du phénomène d'inversion du binaire aniline-eau résulte de circonstances fortuites. En effectuant un entraînement d'aniline à la vapeur, nous avons constaté que la couche riche en aniline, plus dense à la température ordinaire, devenait au contraire plus légère que la couche aqueuse à la température d'entraînement. Cette remarque très simple qui a dû, selon toute vraisemblance, être effectuée antérieurement sans que nous ayons pu cependant en trouver mention dans la littérature, nous a conduit à entreprendre une étude systématique du phénomène et par la suite, à le retrouver chez de nombreux autres systèmes binaires ou ternaires.

#### *1° Système hétérogène eau-aniline (3).*

Les mélanges d'eau et d'aniline se séparent, comme on le sait, en deux couches à la température ordinaire, ces deux substances formant un couple partiellement miscible. Leur miscibilité augmente d'ailleurs lorsque la température s'élève pour devenir totale au delà de 168°, point critique supérieur de la courbe de solubilité réciproque.

C'est au cours de l'élévation de température que l'on observe facilement le phénomène d'inversion de densité des deux couches conjuguées. Vers 15°, c'est la couche riche en aniline qui est la plus dense. Lorsque la température, en s'élevant, atteint 80°, on voit cette couche gagner la partie supérieure en faisant place à la couche

aqueuse qui vient, à son tour, occuper le fond du récipient où se fait l'expérience. En opérant dans un vase cylindrique de diamètre suffisant (12 à 15 cm.) lentement échauffé par un bain d'eau extérieur on peut suivre très complètement la marche du phénomène et, en outre, observer les modifications progressives du ménisque de séparation, qui présente, au voisinage de la température d'inversion, de très curieux aspects.

Nous avons déterminé les densités des couches conjuguées dans l'intervalle de température 25-95°. A cet effet les mélanges d'eau et d'aniline étaient longuement agités, en vase clos, au thermostat, puis abandonnés pendant plusieurs heures à température constante afin de permettre une séparation complète des deux couches. La densité de chacune d'elles était alors déterminée avec un pycnomètre préalablement étalonné à l'eau entre 0° et 100°.

L'aniline pure dont il a été fait usage était séchée sur du Sulfate de Sodium anhydre, puis rectifiée à deux reprises. Le produit obtenu, faiblement jaune, possédait une densité de 1,0214 à 20,5°.

Les températures du thermostat sont appréciées à  $\pm 0,05^\circ$  au-dessous de 60° et à  $\pm 0,10^\circ$  au-dessus. Le thermomètre au  $1/20^\circ$  utilisé était corrigé à 0°, 100° et 32,4° (transition du  $\text{SO}_4\text{Na}_2, 10 \text{H}_2\text{O}$ ). Enfin les pesées ont été corrigées de la poussée de l'air.

Le tableau suivant renferme les densités de chaque couche, rapportées à l'eau à 4°.

$t^\circ$		31.08	42.72	47.70	50.75	59.9	73.00	92.00
Densité des couches	{ aniline .....	1,014	1,005	—	0,9964	0,9929	0,9821	0,9678
	{ aqueuse .....	0,9970	0,9935	0,9923	0,9892	0,9875	0,9798	0,9714

On a porté sur le diagramme (*fig. 1*) les courbes représentatives des densités ainsi mesurées. Elles s'intercoupent à 77°, température

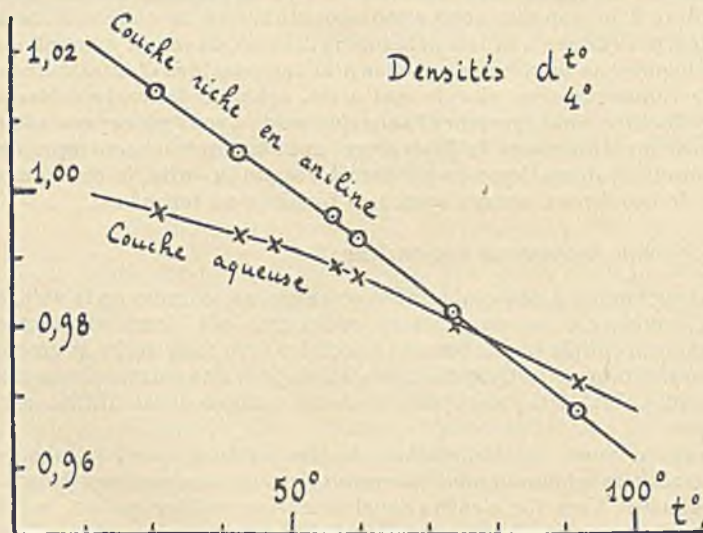


Fig. 1.

du point d'inversion où les densités des deux couches deviennent égales. Au-dessous de cette température, c'est la couche d'aniline qui est la plus dense. Au-dessus, c'est la couche aqueuse. L'inversion des densités apparaît ainsi fort nettement grâce à la représentation graphique.

Au delà de 92°, il serait nécessaire d'enfermer les mélanges hétérogènes dans des tubes scellés, d'où résulterait une grosse difficulté de mesure des densités, en somme très voisines, avec une précision suffisante. Il n'est pas inutile cependant de souligner qu'aux températures supérieures à celle d'inversion, les densités des deux couches conjuguées s'écartent tout d'abord, comme nous l'avons observé, puis cet écart diminue après être passé par un maximum pour s'annuler à la température du point critique (168°) au delà duquel les mélanges, quelle que soit leur concentration, sont tous à phase unique.

L'inversion des couches s'accompagne d'un renversement du ménisque de séparation, très caractéristique dont il sera parlé plus loin, en détail, à propos de l'étude des tensions interfaciales.

## 2° Système hétérogène eau-*o*-toluidine.

L'observation du phénomène d'inversion des densités chez le système hétérogène *eau-aniline*, nous a incité à le rechercher chez d'autres systèmes binaires partiellement miscibles. Il nous a semblé indiqué, a priori, d'examiner de préférence les binaires dont les constituants présentent un faible écart de densité. C'était en effet déjà le cas du système *aniline-eau* (aniline,  $d = 1,021$ ; eau,  $d = 0,998$ ). C'est également celui du binaire *nicotine-eau* (nicotine,  $d = 1,009$ ; eau,  $d = 0,998$ ) dont le point d'inversion des densités est voisin de 96° (1). C'est pour cette raison que notre choix s'est porté sur le binaire hétérogène *eau-*o*-toluidine*, la densité de cette amine étant voisine de l'unité à la température ordinaire.

Pour ces essais nous avons utilisé de l'*o*-toluidine, rectifiée à deux reprises (P. E. = 199° sous 740 mm.). Densité = 1,002 à 18°.

Les mélanges hétérogènes d'eau et d'*o*-toluidine étaient comme précédemment agités pendant deux heures au thermostat dans des vases de forme allongée; puis on laissait leur contenu se séparer en deux couches par un repos de deux ou trois heures, à température constante. On décantait au thermostat. La mesure des densités était effectuée avec une balance de Mohr pourvue d'un flotteur de 10 cm<sup>3</sup> que l'on immergeait successivement dans l'une et l'autre couche. Les résultats ainsi obtenus étaient corrigés de la poussée de l'air. Légèrement moins précis, sans doute, que ceux procurés par l'emploi du pycnomètre, ils sont cependant amplement suffisants pour suivre, en fonction de la température, les variations de densités des deux couches conjuguées.

Effectivement l'inversion de densités des couches est manifeste au delà de 25°.

t°	0°0	15°3	21°8	31°10	50°70
Densité de la couche aqueuse..	1,0023	1,0006	0,9999	0,9970	0,9908
t°	0°2	9°60	21°0	31°10	45°5
Densité de la couche amincée...	1,0176	1,0102	1,0019	0,9930	0,9811

Les courbes représentatives correspondantes s'intercoupent à la température de  $24,5^{\circ}$ . Au-dessous, c'est la couche riche en *o*-toluidine qui est la plus dense. Au-dessus, c'est la couche aqueuse (*fig. 2*).

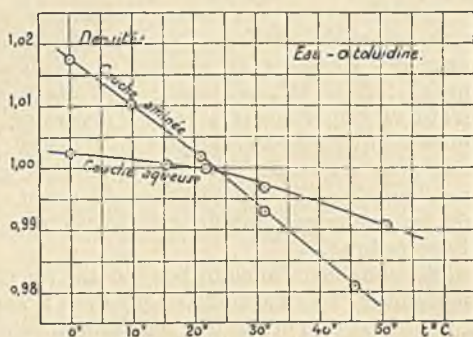


Fig. 2.

Comme dans le cas du binaire aniline-eau, on observe au moment de l'inversion des couches un changement de signe du ménisque de séparation. Celui-ci, quelle que soient en effet les positions respectives des deux couches, tourne toujours, au-dessus comme au-dessous de  $24^{\circ}$ , sa convexité vers la couche aqueuse.

#### *Conditions d'observations de l'inversion des densités chez les binaires.*

Si nous comparons les résultats obtenus dans l'étude des deux systèmes *eau-aniline* et *eau-o-toluidine*, nous constatons que l'écart des densités, à  $20^{\circ}$ , atteignait pour le premier 23 unités de la troisième décimale, 4 unités seulement pour le second et que l'identité de densités des couches conjuguées n'a été atteinte respectivement qu'à  $77^{\circ}$  et à  $24,5^{\circ}$ . Pour le binaire *nicotine-eau*, l'écart des densités à  $20^{\circ}$  (1,009-0,998) est de 11 unités et l'inversion des couches a été obtenue à  $96^{\circ}$ . Dans chacun de ces trois cas, l'étude des densités a pu d'ailleurs être poursuivie sur un intervalle important de température, étant donnée la valeur relativement élevée du point critique. Par contre, l'inversion des densités n'a pu être observée ni chez le binaire hétérogène *phénol-eau*, ni chez le complexe *méthanol-cyclohexane*. Pour le premier, l'écart des densités à  $20^{\circ}$  (1,071-0,998) atteint 73 unités de la troisième décimale. Le point critique est relativement bas ( $65,3^{\circ}$ ) et, à  $40^{\circ}$ , l'écart de densités des couches conjuguées est encore de 34 unités. L'inversion n'a donc pu trouver place dans le court intervalle qui sépare du point critique cette dernière température. Pour le binaire *méthanolcyclohexane*, l'écart à  $30^{\circ}$  (0,782-0,769) est de 13 unités. L'écart de densités des couches étant encore inférieur et diminuant en outre avec l'élévation de la température, l'observation de l'inversion paraissait probable

à température plus élevée. Elle n'a point été obtenue cependant, le point critique étant atteint trop peu au delà (P.C. = 45,52°).

Dans ces deux derniers binaires par conséquent, l'inversion de densité n'a pu être observée, soit parce que l'écart de densités des deux constituants était trop grand, soit parce que le point critique trop bas ne permettait pas une élévation de température suffisante pour atteindre celle d'inversion. Ce sont les deux raisons qui s'opposent en général à l'obtention de l'inversion chez la plupart des binaires.

Si précisément on choisit un couple à faible miscibilité, à point critique élevé et de densités des constituants très voisines, la possibilité d'observation du phénomène devient extrêmement probable. C'est le cas, comme nous l'avons vérifié expérimentalement des couples *eau-métatoluidine* ( $d = 0,991$ ) et *eau-métaxylidine* (0,980). Dans ces deux cas, la couche aqueuse est la moins dense au-dessous de la température ambiante et la plus dense au-dessus. Ici encore, les écarts de densité sont faibles et le point critique fort élevé.

Il est pour la même raison, infiniment probable que l'inversion des densités pourra être observée chez d'autres systèmes binaires partiellement miscibles, tels que *eau-tétrahydronaphtalène*, *eau-orto* ou *paraxylidine*, *eau-méthylaniline*, etc... dont les masses spécifiques au voisinage de l'ambiant sont très voisines de l'unité.

#### INVERSION DE DENSITÉS DES COUCHES CONJUGUÉES CHEZ LES TERNAIRES.

Ayant précisé, comme nous venons de le résumer, les conditions requises par les binaires à miscibilité partielle pour l'observation du phénomène d'inversion des densités, nous avons pensé à en fixer d'analogues pour les systèmes ternaires. Ici, cependant, le problème change quelque peu d'aspect puisque, tout d'abord, l'inversion des densités doit maintenant se manifester à température fixe, sous la seule influence d'une variation de concentration et que, d'autre part, intervient un nouveau facteur : le coefficient de répartition du troisième constituant, totalement miscible aux deux autres, dans les deux couches conjuguées.

Le rôle de ce coefficient de répartition vis à vis du phénomène d'inversion est considérable. Ne l'appréciant pas suffisamment aux débuts de nos essais et nous efforçant surtout de réaliser, comme pour les binaires, des couches conjuguées de densités très voisines, nous avons pensé pouvoir observer le phénomène d'inversion chez le ternaire *eau-alcool éthylique-aniline* à 25°. Bien que les densités des deux couches soient effectivement très voisines, l'inversion ne se produit pas, les densités ne devenant identiques qu'au point critique lui-même. La cause de cet insuccès s'explique très aisément comme il nous est apparu par la suite, ainsi que nous le montrerons un peu plus loin.

Par ailleurs, l'étude du système ternaire hétérogène *eau-alcool éthylique-toluène* nous avait amenés à examiner diverses propriétés

physiques des deux couches conjuguées de ce système sur toute l'étendue de la courbe de trouble, à la température de 25°. C'est ainsi qu'en procédant à des mesures de densité, nous avons pu reconnaître, non loin du point critique, le phénomène de l'inversion des densités des deux couches, se manifestant par un échange de leurs positions respectives. Lorsque la composition globale du système hétérogène se rapproche, en effet, peu à peu de celle du point critique, on constate une diminution simultanée de la densité des deux couches, la couche hydrocarbonnée étant tout d'abord la plus légère et la couche aqueuse la plus lourde. Mais, par suite de l'inégalité de répartition de l'alcool entre elles, la couche aqueuse plus favorisée, s'allège bien plus rapidement que la couche riche en toluène. De sorte que la densité de la première finit par devenir égale, puis inférieure à celle de la seconde. C'est alors que l'on observe l'inversion des positions relatives des deux couches. Le phénomène est très facile à percevoir, mais il l'est encore bien davantage par l'addition au mélange d'une trace de Rose bengale qui colore uniquement la couche aqueuse. Bien entendu, lorsque l'on se rapproche davantage du point critique, les deux densités, après avoir accusé un maximum d'écart, se rapprochent à nouveau pour devenir égales en ce point, au moment précis où les deux couches se fondent en une seule pour ne former qu'une phase unique.

Comme dans le cas des binaires précédemment étudiés, on observe, au moment de l'échange des positions respectives des deux couches, une inversion de signe du ménisque de séparation. Ici, en particulier, ce dernier tourne toujours sa convexité vers la couche aqueuse.

Ainsi que nous l'avons déjà mentionné, ce phénomène d'inversion des densités n'avait été antérieurement signalé, à notre connaissance, chez les ternaires hétérogènes que pour le système *eau-alcool méthylique-benzène* étudié par Barbaudy (2). Après l'avoir retrouvé chez le système eau-alcool-toluène, nous l'avons systématiquement recherché dans d'autres ternaires et sommes parvenus à le mettre en évidence pour quatorze d'entre eux.

Nous donnerons quelques détails et valeurs numériques relatifs aux principaux d'entre eux.

#### 1° — Système eau-alcool éthylique-toluène.

Le tracé de la courbe de trouble de ce ternaire à 25°, et l'étude détaillée des densités, indices de réfraction, viscosités et tensions superficielles dans toute l'étendue de la zone homogène ont déjà été l'objet d'un mémoire d'ensemble (4). Nous n'indiquerons ici que les particularités ayant trait à l'inversion des deux couches.

Le toluène utilisé, préparé spécialement à partir de l'acide *p*-toluène-sulfonique, présentait une densité  $D_4^{25} = 0,8622$ , l'alcool, une densité  $D_4^{25} = 0,7853$ .

Les mélanges hétérogènes (environ 100 cm<sup>3</sup>) étaient composés par pesée des constituants dans un entonnoir à robinet bouché à l'éméri



que l'on immergeait ensuite dans le thermostat à 25°. On agitait à plusieurs reprises et on laissait les deux couches se séparer pendant plusieurs heures.

Une partie de la couche supérieure était alors prélevée avec une pipette chauffée au préalable au-dessus de 25° et versée dans un flacon à densité de 20 cm<sup>3</sup> en vue de la détermination précise du poids spécifique à 25°. Pour la couche inférieure, on retirait l'entonnoir à robinet de thermostat sans agiter son contenu et laissait s'écouler une partie de cette couche dans un second flacon à densité, après avoir mis de côté les premiers cm<sup>3</sup>. Les mêmes liquides étaient ensuite utilisés pour la mesure des indices.

La température du thermostat utilisé pour ces équilibres et ces mesures était fixée à  $\pm 0^{\circ}02$ .

La détermination des densités ayant été faite au préalable dans toute l'étendue de la zone homogène et plus particulièrement au voisinage de la courbe de démixtion, de la mesure des poids spécifiques des deux couches conjuguées on déduisait immédiatement leur composition.

Le tableau suivant renferme les densités des couches conjuguées de sept complexes, à 25°.

*Compositions et densités des couches conjuguées.*

N°	Complexe		Couche supérieure			Couche inférieure		
	Eau g. 0/0	Toluène g. 0/0	Eau g. 0/0	Toluène g. 0/0	D <sub>4</sub> <sup>25</sup>	Eau g. 0/0	Toluène g. 0/0	D <sub>4</sub> <sup>25</sup>
1	47,00	39,39	—	99,0	0,8611	77,9	0,1	0,9634
2	37,15	40,61	0,1	96,5	0,8500	63,6	0,9	0,9389
3	30,75	37,50	0,3	95,6	0,8575	49,1	2,9	0,9092
4	21,90	36,44	1,0	87,5	0,8542	32,3	11,1	0,8734
5	13,25	50,29	1,0	83,0	0,8525	23,6	20,0	0,8594
6	11,20	51,27	2,0	81,2	0,8507	17,8	28,7	0,8524
7	8,67	54,73	12,5	41,5	0,8475	4,5	70,0	0,8435

Nota. — Dans chaque cas, la teneur en alcool : g. alcool 0/0 = 100 - (eau + toluène).

Le lieu des milieux des 7 droites de conjugaison coupe l'isotherme de trouble en un point qui fixe, pour la température de 25°, la composition critique suivante :

g. 0/0	Toluène...	57,0
—	Alcool.....	35,3
—	Eau.....	7,7

C'est pour le complexe 7, dont la composition est la plus voisine de ce point critique, que l'inversion des couches se manifeste. C'est en effet la couche supérieure qui est alors la plus riche en eau, tandis que pour les complexes précédents, c'était la couche inférieure.

Dans le cas présent du ternaire eau-alcool-toluène, le point d'inversion des couches est trop voisin du point critique pour que l'on puisse effectuer commodément plusieurs couples de mesures précises de densité des couches conjuguées entre ces deux points. Aussi n'avons-nous pu étudier qu'un seul complexe dans ces conditions, le N° 7. Mais nous avons pu, en revanche, dans l'étude du ternaire

*eau-alcool-m-xylène*, où ces points sont sensiblement plus écartés, en réaliser un nombre suffisant pour tracer une courbe complète.

2° — *Système eau-alcool éthylique-m-Xylène.*

Ce ternaire présente le phénomène d'inversion avec une grande netteté. Les déterminations de poids spécifiques des couches conjuguées à 25° ont été faites exactement comme pour le ternaire précédent. Densité du *m-Xylène*  $D_{4}^{25} = 0,8593$ ; P. E. = 138,1° sous 739 mm. Densité Alcool  $D_{4}^{25} = 0,7853$ .

Nous donnons dans les deux tableaux suivants, d'une part la courbe de trouble de ce système et d'autre part la composition et la densité des couches conjuguées.

*Compositions et densités des couches conjuguées*

N°	Complexe		Couche supérieure			Couche inférieure			t
	Eau g. 0/0	m. xylène g. 0/0	Eau g. 0/0	m. xylène g. 0/0	$D_{4}^{25}$	Eau g. 0/0	m. xylène g. 0/0	$D_{4}^{25}$	
1	33,02	36,89	0,2	97,5	0,8589	52,0	1,0	0,9172	43,4
2	25,35	29,65	0,3	92,7	0,8563	34,3	6,6	0,8767	51,0
3	13,24	50,07	0,7	90,2	0,8522	24,6	13,3	0,8582	54,0
4	9,93	52,42	17,0	23,5	0,8463	1,2	86,7	0,8502	55,7
5	9,10	52,00	14,5	28,2	0,8431	1,5	82,7	0,8492	56,3
6	7,90	53,16	12,5	33,0	0,8413	2,0	79,4	0,8475	57,0
7	7,52	52,97	12,1	34,0	0,8412	2,4	77,0	0,8466	57,2

Nota. — Dans chaque cas, la teneur en alcool : g. 0/0 alcool = 100 — (eau + Xylène).

*Courbe de trouble à 25° du système Eau - Alcool éthylique - m-Xylène*

N°	0/0 Alcool	0/0 Eau	0/0 m.Xylène	N°	0/0 Alcool	0/0 Eau	0/0 m.Xylène
1	39,48	60,23	0,29	12	54,90	13,30	31,80
2	48,80	49,75	1,45	13*	53,47	12,43	34,10
3	55,36	40,75	3,89	14*	49,95	10,60	39,45
4	58,76	35,10	6,14	15*	45,60	8,88	45,43
5	61,44	27,70	10,86	16*	44,79	8,72	46,49
6	62,16	25,00	12,70	17*	39,32	7,05	53,63
7	61,75	21,36	16,89	18*	34,63	5,65	59,72
8	61,58	22,40	16,02	19*	30,09	4,60	65,31
9	60,14	18,72	21,14	20*	24,62	2,96	72,42
10	59,15	16,98	23,87	21	18,43	2,05	79,52
11	56,80	14,63	28,57	22	8,98	0,63	90,39

\* Les mélanges marqués d'une astérisque montrent l'opalescence critique.

Le point critique C présente à 25° les concentrations suivantes :

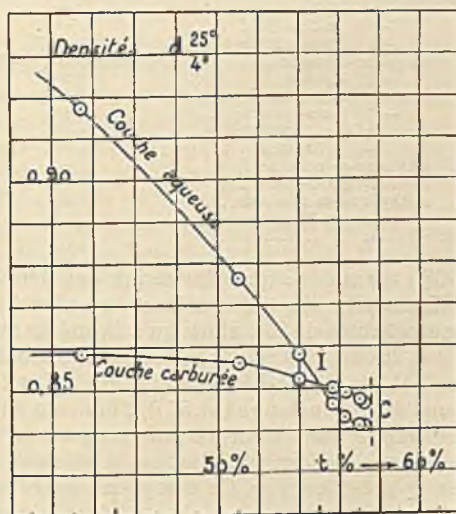
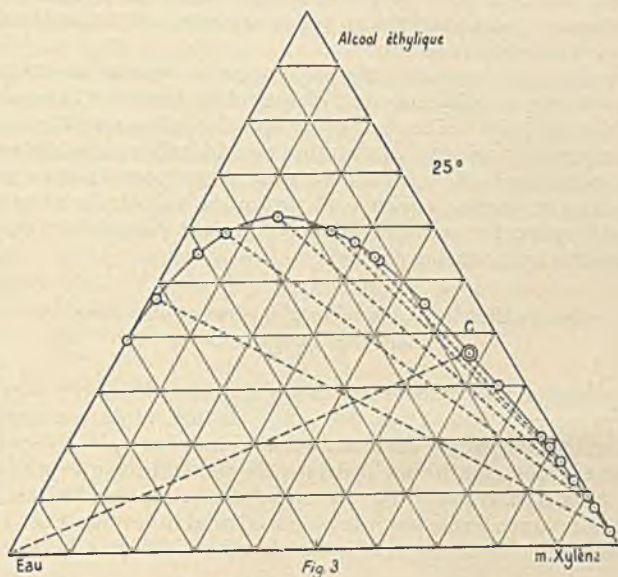
g. 0/0	m.Xylène..	57,6
—	Alcool.....	36,2
—	Eau.....	6,2

Il est défini par l'intersection de la courbe de démixtion avec le lieu des milieux des lignes de conjugaison.

L'isotherme de trouble, à 25°, est représenté sur la fig. 3 ainsi que les 7 droites de conjugaison ci-dessus.

Pour les complexes 1, 2, 3, c'est la couche aqueuse qui est la plus dense. L'inversion s'est déjà produite pour le complexe N° 4. Pour celui-ci, comme pour les N° 5, 6 et 7, c'est alors la couche aqueuse qui est la plus légère.

Afin de mettre clairement en évidence l'inversion des densités par une représentation graphique, menons sur l'isotherme de trouble



(fig. 3) une droite joignant le sommet « Eau » du triangle de référence au point critique C. Portons ensuite en abscisses (fig. 4) les 0/0 de *m*-Xylène *t* relevés à l'intersection de cette droite et des sept droites de conjugaison et en ordonnées les poids spécifiques des deux couches. En joignant les points obtenus, on trace deux courbes de densités qui s'intercoupent précisément au point d'inversion 1, s'écartent au-delà pour une teneur plus forte en xylène puis se rapprochent et se raccordent au point critique, en y admettant une commune tangente verticale.

On remarquera sur ce graphique que la densité de la couche hydrocarburée ne diminue que d'une faible quantité lorsqu'on se rapproche du point critique, tandis que le poids spécifique de la couche aqueuse subit une diminution considérable. Ces diminutions très inégales sont dues à l'alcool qui passe pour la plus grande partie dans la couche aqueuse et provoque un tel abaissement de sa densité que cette dernière, bientôt, devient plus faible que celle de la couche hydrocarburée.

*Généralité du phénomène d'inversion des densités  
chez les ternaires.*

Les inversions de densité que nous venons d'observer chez deux ternaires ne constituent pas deux faits isolés, mais, au contraire, deux exemples parmi bien d'autres d'un cas très fréquent et obéissant à des conditions précises de possibilité que nous définirons plus loin. Nous appuyant en effet sur ces conditions, nous sommes parvenus à retrouver le phénomène d'inversion chez quinze ternaires qui n'épuisent d'ailleurs certainement pas la question.

Eau-Alcool méthylique-Benzène.....	(25°)
— — Toluène.....	—
— — <i>m</i> .Xylène.....	—
— — Butyl-Toluène...	—
— éthylique-Benzène.....	(au-dessous de 19° seulement)
— — Toluène.....	(25°)
— — <i>m</i> .Xylène.....	—
— — butyl-toluène....	—
— isopropylique-Butyl-Toluène.	—
— — Aniline.....	—
— éthylique- <i>o</i> -toluidine.....	—
— isopropylique- <i>o</i> -toluidine....	—
— méthylique- <i>m</i> -toluidine....	—
— — <i>m</i> .Xylidine.....	—
Eau-Acétone-Aniline.....	—

Nous avons déjà mentionné que l'inversion des densités avait été observée par Barbaudy sur le système eau-alcool méthylique-Benzène à la température de 25°, alors qu'à la même température le même auteur ne l'avait pas signalée au cours de son étude du ternaire eau-alcool éthylique-Benzène (5). Examinant ce dernier, nous avons constitué un mélange (51,57 0/0 benzène; 11,02 0/0 eau; 37,41 0/0 alcool) dont le point figuratif pouvait presque se confondre avec le point critique indiqué par Barbaudy et situé néanmoins à l'intérieur de la zone hétérogène. Ce complexe, placé au thermostat à 25°, se sépare en effet en deux couches et c'est la couche riche en eau (colorée en Rose bengale) qui est la plus dense conformément

aux résultats de Barbaudy. Mais quand on retirait le mélange du thermostat, sa température s'équilibrant peu à peu avec celle du laboratoire (17°), on pouvait observer l'inversion des couches. Ce ternaire *eau-alcool éthylique-Benzène* présente donc lui aussi le phénomène d'inversion des densités, mais au-dessous de 19° seulement et dans une zone très restreinte.

En étendant de semblables recherches à d'autres ternaires appartenant à la famille générale :

Eau-Alcool ( $C^nH^{2n+1}.OH$ )-Hydrocarbure aromatique nous avons reconnu quelques règles fixant les conditions de possibilité et d'étendue du phénomène d'inversion.

C'est ainsi que si nous groupons les résultats de nos recherches en montant d'une part dans la série des alcools saturés à chaîne normale, d'autre part dans la série des carbures cycliques, on obtiendra le tableau d'ensemble suivant.

Nous y mentionnons brièvement l'étendue de la zone d'inversion comprise entre le point d'inversion et le point critique, par des qualificatifs *faible*, *large*, etc. qui ne prétendent bien entendu qu'à exprimer des valeurs de comparaison.

(1)	Eau-Alcool méthylique-Benzène .....	Inversion petite
(2)	— — Toluène.....	— plus importante
(3)	— — m-Xylène.....	— plus étendue
(4)	— — Butyl-Toluène ..	— très étendue
(5)	— éthylique-Benzène.....	— pour $t < 19^\circ$ très faible
(6)	— — Toluène.....	— faible
(7)	— — m-Xylène.....	— plus importante
(8)	— — Butyl-Toluène....	— étendue
(9)	— isopropylique-Benzène.....	} Pas d'inversion à $t^\circ$ ordinaire
(10)	— — Toluène.....	
(11)	— — m-Xylène.....	
(12)	— — Butyl-Toluène	Inversion faible

Les alcools butyliques n'étant déjà plus totalement miscibles à l'eau, nos recherches se limitent forcément aux trois alcools mentionnés. Nous ne pouvons également pas utiliser d'hydrocarbures supérieurs, solides à la température ordinaire.

Nous voyons cependant que *si, pour un même alcool nous changeons l'hydrocarbure en montant dans la série des carbures cycliques le domaine d'inversion est de plus en plus étendu.*

Cette règle se trouve parfaitement vérifiée par nos essais effectués avec l'alcool éthylique. Pour le ternaire (5) le domaine d'inversion est nul à 25° et ne se manifeste qu'à température plus basse. Le ternaire (6) que nous avons étudié précédemment montre l'inversion à 25° très près du point critique alors que cette inversion s'observe dans un intervalle de concentrations beaucoup plus large chez le ternaire (7). Enfin chez le ternaire (8), la zone d'inversion devient plus étendue encore.

Par contre, *si pour un même hydrocarbure cyclique, nous changeons d'alcool en montant dans la série des alcools saturés à chaîne normale, le domaine d'inversion est de plus en plus restreint.*

Le rapprochement des domaines d'inversion des systèmes (1) (5) et (9) est explicite à cet égard.

Il convient de remarquer que les systèmes binaires qui montrent

le phénomène d'inversion des densités sont caractérisés par le fait que les poids spécifiques des constituants sont très voisins. L'examen des quinze systèmes énumérés ci-dessus montre que cette condition n'est pas nécessaire pour les ternaires. Il reste entendu qu'elle augmente les chances d'inversion, sans être pour cela déterminante.

De même pour un ternaire déterminé, ne montrant pas l'inversion, une variation de température peut la provoquer et, en outre, modifier l'étendue de sa zone d'observation. Nous en avons deux exemples typiques avec le ternaire eau-alcool-Benzène (5) où l'inversion ne se manifeste qu'au-dessous de 19° et le ternaire eau-alcool méthylique-Benzène où l'inversion disparaît au-dessus de 65°.

Mais c'est surtout le coefficient de partage de l'alcool entre les deux couches conjuguées qui joue un rôle capital. Ce coefficient est égal au rapport des concentrations de l'alcool dans la couche aqueuse et dans la couche hydrocarburée. Son étude dans les systèmes mentionnés plus haut, montre que l'alcool passe pour la plus grande partie dans la couche aqueuse plus dense et produit ainsi une notable diminution de poids spécifique de cette couche alors que la densité de la couche hydrocarburée ne varie que très peu. Un exemple en est donné par la fig. 4.

La zone où l'inversion des densités est observable étant de plus en plus limitée quand on remplace l'alcool méthylique par l'éthyl-ique ou l'isopropylique, on peut en conclure que la solubilité de ces alcools dans l'eau en présence d'un tiers solvant, va en diminuant quand leur poids moléculaire augmente, ce qui confirme un certain nombre d'observations antérieures. Ce rétrécissement de la zone d'inversion s'accorde également avec le fait que le point critique se déplace régulièrement sur la courbe de trouble quand on passe d'un alcool à l'alcool supérieur, en approchant toujours du sommet hydrocarbure.

Cette conception du rôle des différences de solubilité des divers alcools dans l'eau nous a permis de découvrir l'inversion chez d'autres ternaires où le troisième constituant n'est plus un hydrocarbure. Nous avons signalé que le système eau-alcool éthylique-aniline, à 25°, n'avait pas montré le phénomène d'inversion. Cette fois c'est la couche aqueuse qui est la plus légère. En lui appliquant un raisonnement semblable basé sur le fait qu'un alcool supérieur de l'alcool éthylique, moins soluble dans l'eau, diminuera plus rapidement la densité de la couche aminée, on peut prévoir que l'inversion a des chances de se produire en substituant à l'alcool éthylique cet alcool supérieur. Nous avons tenté l'essai avec l'alcool isopropylique et il a effectivement confirmé notre prévision. Avec l'aniline ( $d = 1,021$ ) on obtient en effet, à 25°, les résultats suivants :

(13)	Eau-Alcool méthylique-Aniline.....	Pas d'inversion
(14)	— éthylique-Aniline.....	—
(15)	— isopropylique-Aniline.....	Inversion faible

En remplaçant l'aniline par l'*o*-toluidine de densité légèrement inférieure ( $d = 1,002$ ) on a :

(16)	Eau-Alcool méthylique- <i>o</i> -toluidine.....	Pas d'inversion
(17)	— éthylique- <i>o</i> -toluidine.....	Inversion faible
(18)	— isopropylique- <i>o</i> -toluidine...	— plus étendue

Pour la *m*-toluidine, plus légère que l'eau à la température ordinaire ( $d=0,991$ ), on peut prévoir que contrairement à ce qui se passait dans les deux exemples ci-dessus, c'est l'alcool le plus soluble dans l'eau, donc à bas poids moléculaire, qui doit être le plus favorable à l'inversion des densités. C'est ce que nous avons effectivement mis en évidence pour les systèmes :

(19)	Eau-Alcool méthylique- <i>m</i> -toluidine.....	Inversion
(20)	— éthylrique- <i>m</i> -toluidine.....	Pas d'inversion
(21)	— isopropylique- <i>m</i> -toluidine ..	—

Il en est de même pour les systèmes où la *m*-Xylidine ( $d=0,980$ ) figure comme troisième constituant, la couche aminée étant également à la température ordinaire plus légère que la couche aqueuse.

(22)	Eau-Alcool méthylique- <i>m</i> -Xylidine .....	Inversion
(23)	— éthylrique- <i>m</i> -Xylidine .....	Pas d'inversion.
(24)	— isopropylique- <i>m</i> -Xylidine ...	—

Ces trois derniers exemples mettent assez bien en évidence l'influence de la densité, à température fixe, sur l'inversion dans un même groupe de ternaires.

Enfin nous avons pu constater que le système eau-acétone-aniline présente aussi un cas d'inversion de densités des couches conjuguées.

On peut se rendre compte par ces nombreux exemples que le phénomène d'inversion des densités des couches conjuguées chez les ternaires n'est rien moins qu'exceptionnel et l'on doit prévoir qu'il pourra être observé ultérieurement chez bien d'autres systèmes. Par ailleurs, sans prétendre avoir épuisé la question, il nous apparaît que la manifestation de ce phénomène est liée à des conditions précises dépendant à la fois de plusieurs facteurs parmi lesquels les densités des constituants et les variations de la température jouent un rôle plus effacé que chez les binaires, mais où, en revanche, dominent : le coefficient de répartition dans les couches conjuguées du constituant totalement miscible dans les deux autres, la forme et l'étendue de la zone hétérogène, enfin la position du point critique sur la courbe de démixtion. Malgré la complexité d'influences de ces facteurs variés, certaines règles simples se sont dégagées des cas que nous avons examinés. Elles permettent de prévoir ou non la possibilité et même la probabilité d'inversion des densités chez un ternaire appartenant à un groupe qui comprend un ou deux ternaires préalablement étudiés à ce point de vue.

#### BIBLIOGRAPHIE

- (1) NAOYASU SATA, *Bull. Soc. Chim. Japan*, 1927. 2, 139.
- (2) BARBAUDY, *Ann. Off. Combust. liq.*, 1931, 6, 229.
- (3) MONDAIN MONVAL et SCHLEGEL, *C. R.*, 1933, 197, 1632.
- (4) QUIQUEREZ, THÈSES, Paris 1938 (Brinkmann édit. Mulhouse).
- (5) BARBAUDY, THÈSES, Paris, 1925 (Hermann édit. Paris).

Laboratoire de Chimie-Physique  
de l'Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse.

N° 26. — Essai sur la préparation des époxydes-1.3 ;  
par R. LESPIEAU.

(12.7.1939.)

L'époxyde 1-3 le plus simple, c'est-à-dire l'oxyde de triméthylène, a été obtenu en attaquant à chaud par la potasse à 92 0/0 l'éther à la fois acétique et chlorhydrique du glycol triméthylénique. Le présent travail a eu pour but de voir si ce procédé réussirait également quand on partirait d'un glycol primaire secondaire, ou même bisecondeire ; la réponse a été positive pour le premier cas, mais pratiquement négative pour le second.

*Oxyde de triméthylène.*

Il a paru nécessaire d'étudier d'abord la préparation de cet oxyde. Reboul (*Ann. Chim.* (5), 1878, **14**, 495), a cru l'avoir eu en attaquant la monochlorhydrine du glycol triméthylénique par la potasse sèche, mais les indications, qu'il a fournies sur ce corps, diffèrent notablement de celles qu'on donne aujourd'hui. Ipatew (*J. Russe*, 1908, **40**, 72), a obtenu un produit plus pur, mais ce sont G. Derick et D. W. Bissel (*Amer. J.*, 1916, **38**, 2481), qui ont isolé le corps à l'état de pureté. Ils partent de l'éther à la fois chlorhydrique et acétique du glycol triméthylénique et l'attaquent par la potasse à 92 0/0, entre 110 et 120° ; on termine à 130°. L'oxyde distillant contient un peu d'alcool allylique dont on se débarrasse par addition de brome. On distille à nouveau ; le rendement est de 22,5 0/0 du théorique. Voici quelques données sur les corps que j'ai mis en œuvre en reprenant ce travail.

*Chlorhydrine*  $\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CH}_2.\text{CH}_2\text{OH}$ . On envoie pendant trois heures un courant de gaz chlorhydrique dans du triméthylèneglycol à 100°, et on distille ; le résidu est traité à nouveau. Eb. : 63-64° sous 16 mm. A 20°,  $d = 1,1262$  ;  $n_D = 1,448$  ; d'où R. M. 22,44, ce qui est le nombre théorique.

*Chloroacétine*  $\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CH}_2.\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$ . — Demole (*Lieb. Ann.*, 1874, **173**, 125) a montré que l'oxyde d'éthylène s'obtenait avec un meilleur rendement si on remplaçait dans sa préparation la monochlorhydrine du glycol par l'acétine de celle-ci, c'est pourquoi on passe ici aussi par l'acétine. Elle s'obtient par action du chlorure d'acétyle sur la chlorhydrine décrite ci-dessus. Eb. : 62-63° sous 10 mm. A 21°,  $d = 1,1105$  ;  $n_D = 1,431$  d'où R. M. 31.81, nombre théorique.

*Oxyde de triméthylène.* — On fait tomber goutte à goutte 75 g. du corps précédent dans un ballon contenant 150 g. de potasse Merck et 10 g. d'eau, cette potasse étant préalablement portée à 120° et le ballon maintenu dans un bain de paraffine à 130°, On agite souvent et termine à 150°. Il distille un mélange contenant de l'oxyde, de l'eau et des produits bouillant beaucoup plus haut. On sépare la portion passant avant 70°, ajoute du chlorure de calcium, et redistille. J'ai trouvé avec une bonne colonne Dufton



à hélice de cuivre: Eb.: 48°,2 sous 761 mm. A 18°,  $d=0,9038$ ;  $n_D=1,392$ ; d'où R. M., 15,53; Derick et Bisser ont donné: Eb.: 47°,8, sous 760 mm. et à 25°,  $d=0,8930$ ;  $n_D=1,3897$ ; d'où R. M., 15,39. La théorie veut 15,49.

Ce corps précipite lentement les solutions aqueuses de  $\text{FeCl}_3$ .

*Epoxyde-1.3 primaire secondaire.*

*Aldéhyde*  $\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CH}_2.\text{CHO}$ . — Il ne semble guère possible d'obtenir ce corps à l'état pur, car il se polymérise de lui-même rapidement; ceux qui l'ont utilisé se sont contentés d'à peu près; Grimaux a employé un produit passant entre 40 et 50° sous 10 mm.; M<sup>me</sup> Ramart et Fourneau un corps distillant vers 50° sous 60 mm; (*Bull. Soc. Chim. (4)*, 1919, 25, 366). On a ces produits en saturant l'acroléine à 0° par un courant de gaz chlorhydrique, d'une durée de 1 h. 1/4 pour 100 g. d'aldéhyde.

L'augmentation de poids correspond bien alors à l'addition d'une molécule  $\text{ClH}$ . Ayant chassé le gaz dissous par le vide, on a distillé sous 10 mm. en utilisant une colonne Dufton mais en chauffant avec une flamme de bec Bunsen très petite. Dans ces conditions la distillation s'arrête d'elle-même après quelque temps. On la reprend alors sous la pression ordinaire en accentuant le chauffage, et recueillant encore ce qui passe avant 170° Grimaux et Adam (*Bull. Soc. Chim. (2)*, 1881, 36, 23), nous ont appris que ce deuxième liquide redistillé passe de 125 à 130° sous 760°, températures qui leur ont paru correspondre au point d'ébullition de l'aldéhyde  $\beta$ -chloropropionique. Pour ma part, j'ai trouvé 115° et je crois ce chiffre plus probable; en effet entre l'aldéhyde ordinaire et son dérivé  $\alpha$ -chloré il y a 64° de différence pour les points d'ébullition, or l'aldéhyde propionique bout à 49°. J'ai utilisé le liquide qui a passé sous vide et celui qui a distillé avant 170° sous 760°. Il leur arrive souvent de s'échauffer spontanément, par suite d'une polymérisation. Grimaux a montré qu'il se fait un trimère cristallisé, qui distille sans altération de 170 à 175° sous 11 à 15 mm., mais qui chauffé sous la pression ordinaire se dépolymérise.

*Alcool*  $\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CH}_2.\text{CHOH}.\text{C}_2\text{H}_5$ . — On l'a par action du chlorhydrate d'acroléine sur le magnésien du bromure d'éthyle. M<sup>me</sup> Ramart et M. Fourneau ont indiqué; Eb.: 83° sous 20 mm. Pour ma part, j'ai trouvé 77-77°,5 sous cette pression, et à 25°:  $d=1,0327$ ;  $n_D=1,448$ ; d'où R. M. 31,78, théorie 31,68. J'ai vérifié que cet alcool, agité pendant plusieurs heures avec une solution de potasse à 40 0/0, ne subit aucune altération, contrairement à ce qui se passe pour les alcools chlorés en  $\alpha$ .

*Acétine de l'alcool précédent.* — On traite 75 g. de l'alcool par 70 g. de chlorure d'acétyle, puis distille. On arrive à l'acétine. Eb.: 81° sous 13 mm.; à 24°,  $d=1,03896$ ;  $n_D=1,434$ ; d'où R. M. 41,23, théorie 41,05.

*Epoxyde*  $\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}.\text{C}_2\text{H}_6$ . — Dans un ballon on place 130 g. de potasse et 10 g. d'eau, on porte la potasse à 140° et plonge le ballon

dans un bain de paraffine à 150°, puis on introduit lentement 75 g. de l'acétine précédente. On termine à 170°.

Le distillat est séché au chlorure de calcium, puis fractionné. L'oxyde bout à 88°,5-89°, sous 748 mm. A 20°,  $d = 0,8481$ ;  $n_D = 1,4072$ ; R. M. 24,97, théorie 24,73.

Analyse C 69,10 H 11,38 Théorie 69,77 et 11,63.

L'analyse ne permettrait pas de déceler la présence d'un isomère (alcool non saturé), mais pas plus que pour l'oxyde de triméthylène le spectre Raman n'indique la présence d'une double liaison.

Cet époxyde précipite lentement les solutions aqueuses de  $FeCl_3$ .

*Essai d'obtention d'un époxyde 1.3 bissecondaire.*

On a repris la recherche précédente en remplaçant l'acroléine par l'aldéhyde crotonique, mais on s'est heurté au fait que le produit de fixation d'acide chlorhydrique se polymérise ici encore bien plus rapidement et se décompose quand on veut le dépolymériser par la chaleur.

*Aldéhyde  $\beta$ -chlorobutyrique. Trimère.* — Kekulé (*Lieb. Ann.*, 1872, 162, 100) ayant saturé l'aldéhyde crotonique de gaz chlorhydrique a obtenu des cristaux fondant à 95°, qu'il a pris pour la forme monomère de l'aldéhyde  $\beta$ -chlorobutyrique. En réalité il s'agit d'un trimère. Si on désire l'avoir on fait la saturation à 0°, l'augmentation de poids peut aller jusqu'à 10 0/0 de trop. On coule dans une capsule de porcelaine et au bout de dix minutes on commence à voir apparaître des cristaux. Mais ils sont loin d'envahir toute la masse; même au bout de plusieurs jours on n'a qu'une bouillie; on ne peut d'ailleurs la filtrer au Buchner, parce qu'elle perce rapidement les filtres de papier. On la dissout totalement dans de l'éther, puis on agite la solution avec le quart de son volume d'eau dans laquelle on introduit peu à peu du carbonate de potassium. Quand cela devient inutile on décante l'éther et son contenu. Par évaporation spontanée il se dépose des croûtes cristallines qu'on décante après 24 heures. On les comprimera dans du papier à filtrer. Sur le liquide séparé on envoie un jet d'air comprimé et quelques heures plus tard on essore au Buchner les cristaux déposés à nouveau, mais cette fois sous forme pâteuse. Le liquide essoré forme plus des deux tiers du produit initial, il ne cristallise plus de lui-même. Il est évident que les cristaux sont formés par un polymère. On les purifie en les dissolvant dans de l'hexane bouillant et laissant refroidir, mais il en reste beaucoup en solution; on les a très beaux par évaporation lente d'une solution acétique. Une cryoscopie acétique a donné un abaissement de 0°,44 pour une dissolution de 1,4125 g. dans 39 g. d'acide, ce qui indique P. M. 319,5, c'est-à-dire sensiblement trois fois 106,5, P. M. de la forme monomère. De plus ces cristaux distillent à 192°, sous 14 mm. nombre inadmissible pour la forme monomère. J'ajoute qu'ils ne colorent pas le Schiff, et que leur solution étherée semble ne pas agir sur le bromure d'éthylmagnésium (au bout de 24 h. on les retrouve par addition d'eau).

Si on veut avoir, sinon la forme monomère, du moins un liquide qui en contienne une quantité importante, on sature l'aldéhyde

dans un ballon possédant un tube soudé au col, ballon qui servira pour distiller dès l'absorption totale de l'acide. On distille sous 10 mm. et on recueille le liquide qui passe de 28 à 90°; on lui ajoute son volume d'éther puis du carbonate de potassium sec, afin de neutraliser au mieux et de dessécher. Le chauffage du ballon est fait avec la flamme d'un Bunsen promené à la main. On recueille ensuite ce qui passe de 90 à 120°, puis on cesse de chauffer pendant une dizaine de minutes.

Pendant ce temps on fait tomber goutte à goutte dans une solution de bromure d'éthyl-magnésien le produit qui a distillé avant 90° étendu d'éther, comme il a été dit. La réaction est assez vive, cette opération étant mise en train on reprend la distillation. Elle recommence vers 30° et fournit une quantité non négligeable passant avant 90°, qu'on traitera comme la précédente. Il en est de même de ce qui, des produits 90-120, passera avant 90° à la redistillation; pour 130 g. d'aldéhyde crotonique on a environ 90 g. passant avant 90°. On verse le résidu abondant qui passe au-dessus de 120° dans une capsule de porcelaine, il y cristallise partiellement. On essore les cristaux au bout de deux jours, et on soumet à la distillation les liquides essorés. Ils redonnent souvent encore un peu de produit 28-90°.

Si on a utilisé les portions 28-90° sous 10 mm. c'est parce qu'on a supposé qu'elles étaient riches en aldéhyde butyrique  $\beta$ -chlorée, ce qu'a en effet confirmé le résultat de la réaction sur le magnésien, mais il est évident qu'il eût été préférable d'isoler cette aldéhyde. Je n'ai pu y arriver. Si on redistille, toujours sous 10 mm., avec une petite flamme et une colonne Dufton le produit 28-90° on le voit passer en partie jusqu'à 43°, mais il reste dans le ballon une masse noire qui refuse de passer lorsqu'on chauffe modérément: versée sur un verre de montre elle ne tarde pas à cristalliser en partie. Le distillat ayant passé jusqu'à 43° est redistillé, cette fois il passe jusqu'à 40° et il reste dans le ballon environ la moitié du produit, toujours sous la forme d'un liquide noir cristallisable en partie. Sa présence cette fois ne peut s'expliquer que par une polymérisation de la forme monomère sous l'action de la chaleur. On a séparé la portion 38-40° sous 10 mm, elle pique vivement les yeux et le nez, elle colore immédiatement le Schiff. On lui a trouvé à 22°  $d = 1,083$ ;  $n_D = 1,444$ . Pour  $\text{CH}_3.\text{CHCl}.\text{CH}_2.\text{CHO}$  cela donnerait R. M. 26,12 alors que la théorie ne veut que 25,55. L'accord est insuffisant.

*Alcool*  $\text{CH}_3.\text{CHCl}.\text{CH}_2.\text{CHOH}.\text{C}_2\text{H}_5$ . — On l'obtient par action du liquide 28-90° sous 10 mm. sur le magnésien du bromure d'éthyle. On lui a trouvé: Eb.: 75° sous 15 mm. et à 17°,  $d = 1,0142$ ;  $n_D = 1,450$ ; d'où R. M. 36,17 théorie 36,3. Analyse Cl 26,10, théorie 26,10.

*Acétine de l'alcool précédent.* — On l'a en utilisant le chlorure d'acétyle; Eb.: 83-84° sous 11 mm. A 24°,  $d = 1,0151$ ;  $n_D = 1,435$ ; d'où R. M. 45,88, théorie 45,66.

*Essai pour époxyde.* — On l'a conduit comme les précédents. On a opéré avec de la potasse portée à 150-170° et dans d'autres cas à 160-180°.

Mais le liquide recueilli, après séchage grossier au carbonate de potasse, soumis à la distillation ne présente aucun palier dans la zone où devrait se trouver l'époxyde. En effet le thermomètre monte rapidement jusque vers 130°, et on a l'impression que c'est la présence d'eau qui fait qu'il passe environ deux centimètres de liquide avant 130° (pour 144 g. d'acétine chlorée mise en œuvre). On a recueilli séparément les portions 59-96° et 96-110°; la première, quelques gouttes seulement, donne au bout de trois jours une légère précipitation avec les solutions aqueuses de  $\text{Cl}_3\text{Fe}$ ; la seconde, peu abondante également, ne les précipite pas. Par contre il y a un palier très marqué 133-135°. Il s'agit là de l'alcool  $\text{CH}_3.\text{CH}=\text{CH}.\text{CHOH}.\text{C}_2\text{H}_5$ . En effet, ce corps, qui fixe énergiquement le brome à 25°,  $d = 0,841$  et  $n_D = 1,430$ , d'où pour la formule précédente R.M. 30,72, théorie 30,96. On a vérifié l'absence de chlore. Mais on retrouve celui-ci dans les produits de queue, qui sont mal définis.

*Spectres Raman.* — Voici ceux des deux époxydes préparés.

Oxyde de triméthylène. — 392,6 — 445,2 — 462,1 — 588 — 638,3 — 674,7 à peine perceptibles. f1 809,7; f2 829,4; f1 867; f3 929; B5 (968,5 — 990); n20 1029; Bi (1121-1142); f4 1184; f1 1265; f1 1285; n2 1339; f1 1401; f4 1452,5; f5 1498; f1 2453; B5 (2875-2892); f3 2497; F1 2997; f1 3123.

Epoxy 1-3 hexane. — An5 405; an5 426,8; f1 771,2; f2 841,4; f1 903,0; f4 931; f4 959,1; f2 982,2; an5 1000,9; an8 1059,8; f6 1088,9; f2 1113,3; f3 1145,8; f1 1193,7; f2 1245; an1 1363,7; f3 1330,3; f1 1382,4; an1 1433,7; f5 1454,4; f2 1488.

## N° 27. — Cryoscopie dans le chlorure d'hydrazinium; par André CHRÉTIEN et Alfred NESSIUS.

(24.7.1939.)

Le chlorure d'hydrazinium  $\text{Cl}[\text{N}_2\text{H}_5]$  cristallise anhydre et fond relativement bas (92°G). Sa fusion est franche.

Nous avons fait des mesures cryoscopiques, à l'aide d'un thermomètre Roberteau différentiel, en utilisant ce sel comme solvant. Le chlorure d'hydrazinium étant très hygroscopique, on a construit un appareil permettant d'opérer à l'abri rigoureux de l'humidité.

Pour chaque corps dissous, on fait une série de mesures de l'abaissement du point de congélation avec des concentrations croissantes. La courbe  $k=f(c)$  donne l'abaissement moléculaire à l'origine  $k_0$ .

La constante cryoscopique du chlorure d'hydrazinium, que nous avons déterminée à l'aide de l'urée, est  $k = 50,1$ .

Les sels minéraux considérés, qui ne sont pas réduits par le chlorure d'hydrazinium fondu, se répartissent en deux séries. Les uns donnant un abaissement moléculaire à l'origine de même valeur que celui de l'urée; les autres donnant un abaissement moléculaire à l'origine double de celui-là.

Les résultats obtenus sont cohérents et s'interprètent d'une manière simple.

Depuis que Raoult a institué la méthode cryoscopique pour déterminer les poids moléculaires des corps dissous dans l'eau, les

solvants les plus variés ont été expérimentés à la place de ce liquide.

Le corps, ou solvant cryoscopique, dont on détermine l'abaissement de la température de fusion est souvent une espèce chimique anhydre, et c'est surtout la chimie organique qui a fourni de tels solvants. Mais on a fait intervenir aussi des hydrates salins fondant sans décomposition (hydrates à point indifférent). Dans les dernières années, Eugène Darmois (1) et ses élèves Cessac (2) et Chalin (3) ont ainsi utilisé l'hexahydrate du chlorure de calcium  $\text{Cl}_2\text{Ca} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  avec une technique perfectionnée. Auparavant, Livingston et Morgan avec Benson (4) puis avec Oven (5) avaient mis en œuvre d'autres hydrates. Ensuite Boutaric (6) s'était adressé à l'hyposulfite  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Dès 1895, Loewenherz (7) utilisait le sel de Glauber, hydrate à fusion non congruente qui se transforme en sel anhydre avec solution saturée à une température bien définie, proposée depuis comme repère thermométrique de précision (Dickenson et Müller) (8). Mais la valeur du procédé paraissait très réduite en raison des écarts montrés par les nombres obtenus pour la « constante » déduite de la formule classique. Un travail ultérieur, conduit d'une manière analogue par Boutaric et Leenhardt (9), aboutit à des résultats comparables.

Longtemps après le travail de Loewenherz, Eugène Darmois et ses élèves J. Périn (10), et Pierret (11) renouvelant la notion d'abaissement moléculaire à l'origine, déjà considérée par Raoult pour la cryoscopie proprement dite, pouvaient obtenir des résultats cohérents avec de nombreux corps (électrolytes et non électrolytes) en utilisant l'abaissement d'un point de transition comme celui du sulfate de sodium décahydraté.

Le solvant cryoscopique est même parfois un mélange simulant le corps pur en ce qui concerne le phénomène de la fusion. Ainsi, E. Cornec et ses élèves H. Müller (12) (13), J. Noël (14) et M. Lehné (14 bis) ont fait depuis 1932 plusieurs séries d'études sur l'abaissement de diverses températures cryohydratiques. Là encore, comme dans le cas de l'abaissement du point de fusion des hydrates salins et dans celui de l'abaissement des points de transition, on obtient des résultats qui s'interprètent d'une manière rationnelle si l'on fait intervenir l'abaissement moléculaire à l'origine. H. Müller (13) a ainsi pu appliquer la méthode de l'« abaissement des points d'eutexie » pour vérifier quelques formules d'acides et de sels minéraux.

Ces trois méthodes, à peu près équivalentes théoriquement pour leur précision, comportent à des degrés divers des difficultés expérimentales. Notamment la nécessité de connaître d'une manière précise la composition du système d'où l'on part (eau et sel). Or cette composition est plus ou moins bien définie et peut être la cause de grossières erreurs dans le cas où un sel hydraté est utilisé comme solvant. C'est donc toujours le cas de l'abaissement d'un point indifférent et de l'abaissement d'un point de transition. Il peut en être de même pour l'abaissement d'un point cryohydratique.

De plus, les corps dissous doivent être anhydres, au moins dans le cas de la méthode des points indifférents. Enfin, comme pour la cryoscopie dans l'eau pure, seuls les corps dissous non hydrolysables peuvent être considérés, ce qui exclut un nombre considérable de substances, souvent d'un grand intérêt.

On sait combien la cryoscopie est utilisée en chimie organique pour la détermination des poids moléculaires. Aussi a-t-on expérimenté de nombreux solvants organiques. La diversité de leur nature et de leurs propriétés permet, en général, de trouver le solvant convenable pour tous les cas. On a vraiment un choix abondant aussi bien dans la série aliphatique que dans la série aromatique (l'acide acétique et le benzène sont utilisés d'une manière courante). La série terpénique présente, de plus, des solvants cryoscopiques à constante exceptionnellement grande. Dernièrement, on a proposé la camphénylone, cétone dérivée du camphène, dont la constante cryoscopique s'élève au voisinage de 600 (Dulou) (15). Ce nombre dépasse largement celui du camphre, 500, qui était apparu, il y a une trentaine d'années comme absolument remarquable (Jouniaux) (16).

À l'inverse de la chimie organique, la chimie minérale n'est vraiment pas favorisée à ce point de vue. Elle ne dispose d'aucun solvant cryoscopique anhydre fondant bas et d'une manipulation commode. Alors que, pour considérer seulement les solvants organiques à très grande constante cryoscopique, le camphre fond à 174° (Rast) (17), le chlorhydrate de pinène à 123° (Le Fèvre) (18) et la camphénylone à 36 ou 37° (Dulou) (15). On devrait pourtant trouver en chimie minérale des solvants facilement utilisables pour la cryoscopie des corps à hydrolyse parmi ceux des sels qui cristallisent anhydres et dont le point de fusion est bas. L'un de nous ayant eu l'occasion de faire une étude mettant en œuvre les sels usuels d'hydrazinium (19) a pensé que ces composés pouvaient répondre à ce besoin. Ces sels, en effet, fondent relativement bas, ils cristallisent facilement et s'obtiennent couramment sous forme anhydre et à l'état de grande pureté.

Le travail que nous présentons ici avait pour but de rechercher dans quelle mesure le chlorure d'hydrazinium pouvait servir de solvant cryoscopique et éventuellement de déterminer sa constante. Il y aurait intérêt à le compléter. Le temps dont nous disposions étant très réduit ne nous a pas permis une étude plus poussée. Nous souhaitons pouvoir poursuivre cette étude et l'étendre à d'autres sels analogues. Le nitrate d'hydrazinium, en particulier, nous paraît susceptible d'être utilisé avec avantage à côté du chlorure.

*Remarques.* — 1° Il va sans dire que divers corps minéraux ont déjà été proposés comme solvants cryoscopiques. La liste cependant en est courte comparée à la liste correspondante des corps organiques. De plus, ces solvants sont vraiment d'un usage peu pratique pour les déterminations cryoscopiques. Leur point de fusion est toujours très bas; c'est le cas notamment pour l'ammoniac, l'anhydride sulfureux, l'hydrogène sulfuré ou le sulfure de carbone. Ou bien ces corps sont très facilement hydrolysables; il en est ainsi pour le chlorure de soufre  $\text{Cl}_2\text{S}_2$ , les chlorures d'antimoine,

l'oxytrichlorure de phosphore, le tribromure d'arsenic. Notons que l'on connaît même la constante cryoscopique du fer-pentacarbonyle. Mittasch et ses collaborateurs indiquent  $k = 7,6 \pm 0,1$ , alors que le calcul par la formule de Van't Hoff donne 7,58 (20) résultat remarquable mais dont l'intérêt pratique est bien limité.

2° Signalons qu'un travail plus récent que celui de Jouniaux et qui semble peu connu donne pour la constante  $k$  du camphre des nombres assez différents de ceux indiqués par cet auteur. Les voici : abaissement cryoscopique moléculaire expérimental 485, abaissement calculé 478 (Jefremow) (21).

### *Préparation du chlorure d'hydrazinium.*

Le sel dont il est question ici a pour formule  $\text{ClN}_2\text{H}_5$ . Il ne se trouve pas habituellement dans le commerce qui livre sous le nom de chlorhydrate d'hydrazine un composé bichloré dont la formule indiquée est  $\text{ClH-NH}_2\text{NH}_2\text{-HCl}$ . Ce composé qui n'a pas de point de fusion défini est inutilisable. Il se décompose, en effet, dès  $140^\circ$  avec mise en liberté de gaz chlorhydrique et laisse un résidu de chlorure d'hydrazinium.

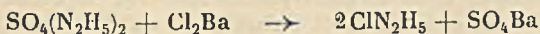
Nous préparons le chlorure d'hydrazinium  $\text{ClN}_2\text{H}_5$  par l'intermédiaire du sulfate acide d'hydrazinium  $\text{SO}_4\text{HN}_2\text{H}_5$  ou  $\text{SO}_4\text{H}_2\text{.NH}_2\text{NH}_2$ . La préparation suit les indications données par Chrétien et Hoffer (19). Mais alors que ces auteurs préparent le sulfate acide d'hydrazinium, nous partons du produit Prolabo R. P.

Un lait de carbonate de baryum précipité à partir de chlorure de baryum et de carbonate neutre de sodium purs, et soigneusement lavé, est ajouté goutte à goutte à une solution aqueuse de sulfate acide d'hydrazinium portée à l'ébullition ( $105^\circ$ ) environ et agitée. Il se fait du sulfate neutre d'hydrazinium et du sulfate de baryum précipité :



La fin de la transformation du sulfate acide en sulfate neutre d'hydrazinium est décelée par un essai à l'hélianthine qui vire au rouge en présence de sulfate acide. Cette transformation est relativement rapide dans les conditions adoptées, 1 heure suffit. Elle serait très lente à  $20^\circ$  et nécessite encore plusieurs jours à  $80^\circ$ .

On passe aussitôt du sulfate neutre au chlorure d'hydrazinium par addition au bain-marie d'une solution de chlorure de baryum ; les deux sels sont pris en quantités équimoléculaires :



Comme la précédente, cette réaction, qui produit elle aussi un précipité de sulfate de baryum, n'est pas instantanée. Il est nécessaire avant de filtrer, de maintenir l'ensemble au bain-marie pendant plusieurs heures, ce qui évite une précipitation ultérieure de sulfate de baryum, et facilite la séparation du précipité.

La solution de chlorure d'hydrazinium est concentrée, au voisi-

nage de 60°, par évaporation sous pression réduite avec une trompe à eau, puis refroidie vers -10°. Elle reste généralement en sursaturation. Sa cristallisation est provoquée par frottement ou par addition d'un germe de chlorure d'hydrazinium. Le sel est séparé sur un filtre en verre poreux, claircé, et purifié par recristallisation après dissolution dans l'eau, évaporation et refroidissement.

Le chlorure d'hydrazinium cristallise anhydre. Il est séché dans un courant d'air sec au voisinage de 60° et conservé dans un dessiccateur contenant de la chaux. La pureté du sel est contrôlée par dosages séparés du chlore et de l'hydrazine. Le dosage de l'hydrazine est fait par iodométrie (Stollé) (22), en suivant les précautions indiquées par Chrétien et Hoffer (19).

Le chlorure d'hydrazinium ainsi obtenu fond à 92°5 en donnant un bon palier de température, ainsi que Hoffer l'a indiqué précédemment (23) alors que Bach (24) avait trouvé 89°. Si le sel est placé dans un dessiccateur à chaux sous pression réduite à 1 ou 2 mm. Hg. pendant 150 heures au moins, on observe une légère élévation de la température de fusion qui se fixe à 92°6.

Nous avons vérifié que le chlorure d'hydrazinium n'est pas altérable s'il est maintenu au voisinage de sa température de fusion. La décomposition du sel apparaît au-dessus de 150°; elle est rapide à partir de 200°, de l'ammoniac se dégage. Il en résulte une baisse de la température de fusion, qui peut être notable. Ainsi, le sel pur placé dans un bain d'air sec à 200° pendant dix minutes puis refroidi à la température ordinaire et réchauffé commence à fondre dès 85°.

### *Technique.*

Les abaissements cryoscopiques sont obtenus à l'aide d'un thermomètre différentiel Roberteau gradué au 1/100 de degré, dont la graduation s'étend sur 7°6. Ce thermomètre nous paraît préférable ici au thermomètre Beckmann en raison de la petitesse relative du volume de son réservoir qui permet une grosse économie de solvant pour chaque série de mesures. Le thermomètre est réglé de façon que le niveau du mercure reste compris entre les graduations 7°2 et 7°6 lorsqu'il est plongé dans du chlorure d'hydrazinium fondu pour les conditions d'utilisation. Il se dérègle si la température tombe à 87°5, soit 5° au-dessous de la température de fusion du chlorure d'hydrazinium.

Le dispositif expérimental comporte essentiellement un cryoscope et un système de chauffe.

Le cryoscope, d'un modèle particulier, est représenté par la figure 1. Il permet d'opérer à l'abri de l'humidité; on utilise une atmosphère de gaz carbonique sec et chaud. Sa forme est dissymétrique. La partie supérieure du cryoscope, élargie (diamètre 60 mm.), porte deux tubulures à robinet pour l'arrivée (A) et pour le départ (B) du gaz carbonique, et un large ajutage incliné (D) (diamètre 1 cm.) pour l'introduction des corps à dissoudre ou des germes cristallins. Cet ajutage est muni d'un petit tube de caoutchouc obturé ordinairement par un bouchon de verre. La



partie inférieure, rétrécie pour réduire la quantité de solvant utilisée (diamètre 22 mm.) est entourée d'un manchon (E) dans lequel de la glycérine assure le contact thermique.

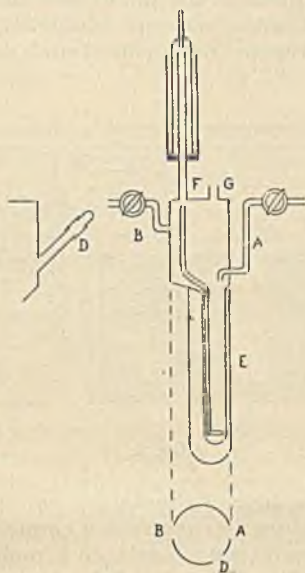


Fig. 1.

Le cryoscope est fermé par un couvercle rodé portant deux tubulures ; l'une (F) sert de guide à un agitateur et l'autre (G) livre passage au thermomètre, qui est maintenu par un caoutchouc à frottement dur.

L'agitation se fait verticalement par une tige de verre, coudée deux fois et terminée par une boucle à la partie inférieure. La partie supérieure porte une cloche, solidaire de l'agitateur, qui se déplace dans un réservoir contenant de l'huile de paraffine. La course de la cloche, et par suite celle de la boucle d'agitation, est de 4 cm. Une rondelle de caoutchouc placée au fond du réservoir amortit le choc de la cloche.

Tout l'appareil est en verre pyrex.

L'agitateur est actionné par l'intermédiaire d'un cordonnet de soie qui passe sur une potence horizontale servant de tendeur. L'une des extrémités de ce cordonnet est fixée à la tige de l'agitateur ; l'autre s'attache en excentrique sur une poulie mise en mouvement par un petit moteur électrique. L'agitation est régulière et comporte une montée et une descente par seconde.

Le système de chauffe (*fig. 2*) est formé par deux fours électriques verticaux à résistance de fil de nichrome.

L'un (II) est un bloc cylindrique d'aluminium (hauteur 15 cm., diamètre 30 cm.) calorifugé par un revêtement d'amiante. Le cryoscope (tube cryoscopique et manchon) y est logé pendant

chaque série de mesures dans une cavité axiale. Deux résistances bobinées indépendantes sont placées dans deux canaux équidistants de l'axe du bloc. L'une,  $R_1$ , reliée directement au secteur électrique, sert uniquement au début des mesures pour porter rapidement le bloc à la température voulue. L'autre résistance,  $R_2$  qui est en série avec le deuxième four, donne un chauffage permanent.

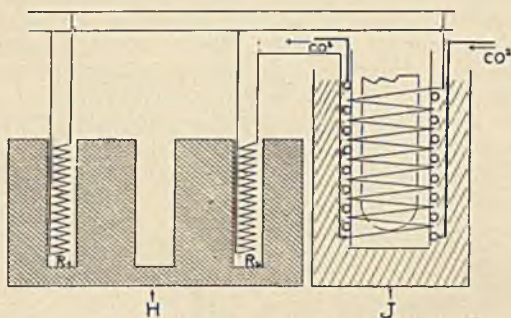


Fig. 2.

La température du bloc d'aluminium est inférieure de 1 degré environ à la température de congélation commençante du mélange. Elle est facilement maintenue constante à moins de 0°,5 près.

Le deuxième four (J) sert de bain d'air et comporte un large tube de fer entouré extérieurement de sable. Un serpentin de cuivre enroulé autour de ce tube est parcouru par le gaz carbonique purifié qui s'échauffe ainsi avant de pénétrer dans le tube cryoscopique. Le bain d'air est à une température supérieure d'une vingtaine de degrés à celle du bloc d'aluminium. Il permet la fusion rapide du sel, après sa cristallisation par suite du refroidissement dans le bloc, de manière à pouvoir répéter la mesure aussitôt.

#### *Mode opératoire.*

Chaque expérience utilise une trentaine de grammes de chlorure d'hydrazinium. Ce sel est introduit dans le tube cryoscopique à l'abri de l'air. Il est commode d'opérer pour cela à l'aide d'une grande cloche ouverte vers le haut remplie de gaz carbonique sec. Le tube cryoscopique est fermé puis mis en place dans le bloc d'aluminium. Il est traversé par un courant de gaz carbonique — provenant d'une bombe, soigneusement desséché sur plusieurs colonnes en série de ponce sulfurique, chauffé aux environs de 80° — dont le débit est de 4 bulles par seconde.

On constate que la température de fusion du chlorure d'hydrazinium s'élève tout d'abord très lentement, puis se fixe. Le phénomène se retrouve toujours pour une prise nouvelle du sel préparé suivant les indications qui précèdent. On le retrouve en même grandeur si l'on utilise un courant d'azote à la place du gaz

carbonique. Il ne s'agit donc pas d'une réaction chimique, ni d'une dissolution du gaz, mais le sel fondu perd les dernières traces d'eau qu'il renferme : ainsi, après les huit premières heures, la température de fusion s'est élevée de  $0^{\circ},15$ . Après les huit heures suivantes, l'élévation a augmenté de  $0^{\circ},03$  seulement. On atteint de cette manière la constance du point de fusion du solvant avant chaque série de mesures. Puis les robinets du tube cryoscopique sont fermés.

Nous pouvons admettre que la température de fusion d'une masse donnée de chlorure d'hydrazinium ou d'une même solution dans ce sel se retrouve à  $\pm 0^{\circ},005$ . Cette précision est suffisante pour l'objet que nous recherchons.

Voici par exemple, les nombres obtenus, dans l'échelle du thermomètre Roberteau utilisé, pour la température de fusion du chlorure d'hydrazinium. On a répété la mesure quatre fois à des intervalles irréguliers; la quatrième mesure est faite trois heures après la troisième :

7°180    7°170    7°175    7°180

Le chlorure d'hydrazinium liquide reste facilement en surfusion. Il est possible d'atteindre la température ordinaire sans avoir de cristallisation. Une surfusion de  $10^{\circ}$  à  $15^{\circ}$  est courante. On amorce toujours la cristallisation. Le mieux est d'amorcer à  $0^{\circ},5$  au-dessous du point de fusion. Avec une surfusion plus faible, la vitesse de cristallisation est trop réduite et la température ne remonte au point de fusion que plus lentement, en 15 minutes environ au lieu de 3.

*Remarques.* — 1° En opérant dans l'air du laboratoire, on observe que le point de fusion du chlorure d'hydrazinium subit une baisse progressive et assez régulière qui est de  $0^{\circ},01$  à  $0^{\circ},02$  pour deux mesures successives espacées d'une demi-heure. Le sel absorbe de la vapeur d'eau atmosphérique.

On évite la baisse continue du point de fusion si l'on dispose une couche d'huile de paraffine sur le sel fondu (les deux liquides ne semblent pas miscibles). Mais le point de fusion n'est défini qu'avec une précision insuffisante. Il oscille, en effet, entre deux nombres écartés de  $0^{\circ},1$ .

2° Par suite de la fusion, la masse saline s'affaisse légèrement et une faible quantité de sel fondu reste accolée à la paroi du tube au-dessus du liquide. Ce fait n'entraîne pratiquement aucune erreur, dans les limites de la précision recherchée.

### *Résultats.*

Pour chaque corps dissous, on fait une série de mesures de l'abaissement cryoscopique de la température de fusion du chlorure d'hydrazinium avec une concentration croissante jusqu'à 4 ou 6 0/0. L'abaissement total atteint 2 à  $3^{\circ}$ . Chaque abaissement partiel n'est jamais inférieur à  $0^{\circ},3$ . La mesure est répétée deux à trois fois pour chaque valeur de la concentration.

Tous les tableaux qui suivent donnent la masse  $p$  en grammes du corps dissous dans  $P$  grammes de solvant, l'abaissement du point de congélation en degré ( $\Delta$ ) et la constante cryoscopique ou abaissement moléculaire ( $k$ ) qui est calculée par la formule classique :

$$\Delta = k \cdot \frac{p \cdot 100}{P \cdot M} \quad \text{ou} \quad k = \frac{\Delta \cdot M \cdot P}{100 \cdot p}$$

Nous représentons toujours graphiquement la relation entre l'abaissement moléculaire  $k$  et la concentration  $c$  exprimée en grammes de corps dissous dans 100 grammes de solvant ( $c = 100 p/P$ ). La courbe correspondante donne, par extrapolation pour une concentration nulle, l'abaissement moléculaire à l'origine  $k_0$ . On reconnaît là le procédé préconisé par Raoult (25) pour la détermination correspondante des poids moléculaires, qui fut remis en valeur par E. Darmois et ses élèves (10) (11). Les courbes ainsi obtenues sont régulières et généralement peu incurvées.

Le corps à dissoudre est toujours pris sous forme de pastilles obtenues avec une presse, ce qui exclut toute perte de substance, la pastille tombant en bloc dans le solvant.

### SELS MINÉRAUX; SÉRIE I.

#### *Chlorure d'ammonium.*

Voici les nombres :

P	p	$\Delta$	k
38,47	0,1390	0°365	49,7
»	0,2918	0°735	49,2
»	0,5081	1°31	49,0
»	0,8108	2°07	48,6
»	1,1814	2°99	47,9

La courbe  $k = f(c)$  correspondante (fig. 3) s'incurve légèrement pour les très faibles concentrations. Elle donne pour l'abaissement moléculaire à l'origine :  $k_0 = 50,2$ .

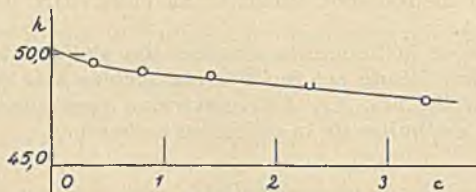


Fig. 3.

Le sel utilisé est un produit « pur Poulenc, type congrès 1922 », purifié par dissolution dans de l'eau jusqu'à saturation à l'ébullition et reprecipité partiellement par refroidissement jusqu'à  $-10^\circ$ . Après essorage et clairçage, le sel est séché à  $110^\circ$  puis conservé dans un dessiccateur contenant du chlorure de calcium.

Le chlorure d'ammonium se dissout lentement dans le chlorure d'hydrazinium fondu. Aussi les mesures sont-elles lentes. La détermination des abaissments pour les cinq concentrations considérées nous a demandé une vingtaine d'heures. La régularité des résultats obtenus malgré la durée prolongée des expériences montre que la technique adoptée est sûre.

*Sulfate neutre d'hydrazinium,  $\text{SO}_4(\text{N}_2\text{H}_5)_2$  :*

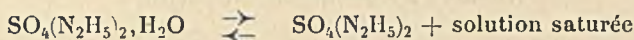
La courbe correspondante  $k = f(c)$  (fig. 4) se confond pratiquement avec une droite dont l'ordonnée à l'origine est :

$$k_0 = 50,2$$

Voici les nombres :

p	$\rho$	$\Delta$	k
28,82	0,3008	0,324	50,3
"	0,8048	0,87	50,5
"	1,1909	1,29	50,8
"	1,5294	1,67	51,0
"	1,9508	2,14	51,4
"	2,3466	2,59	51,6

Le sulfate neutre d'hydrazinium est préparé à partir du produit commercial vendu sous le nom de sulfate acide d'hydrazinium. Il est très soluble dans l'eau, contrairement à ce dernier, et cristallise soit à l'état anhydre, soit sous forme de monohydrate. La température de transition relative à l'équilibre :



est 47,3 et la solubilité s'élève à 68,9 g. p. 100 à 25° (Sommer et Weise) (26).

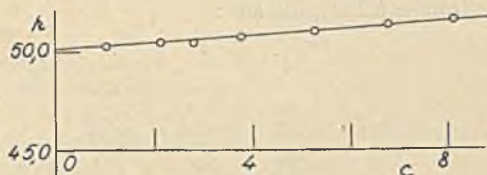


Fig. 4.

La solution de sulfate neutre d'hydrazinium est concentrée au bain-marie par évaporation à l'air libre et refroidie à  $-10^\circ$ . On amorce la cristallisation. Le sel est mis à l'étuve à  $50^\circ$  pendant une heure, puis la température est élevée à  $80^\circ$  et maintenue pendant vingt heures. Il est très hygroscopique. On le conserve dans un dessiccateur à chlorure de calcium.

Le sulfate neutre d'hydrazinium se dissout facilement dans le chlorure d'hydrazinium fondu.

*Chlorhydrate d'hydrazine, HCl-NH<sub>2</sub>.NH<sub>2</sub>-HCl :*

La courbe  $k = f(c)$  présente une partie peu inclinée sur l'axe des  $k$  pour les faibles concentrations, puis elle se relève assez vite (*fig. 5*). Elle a pour ordonnée à l'origine :

$$k_0 = 50,2$$

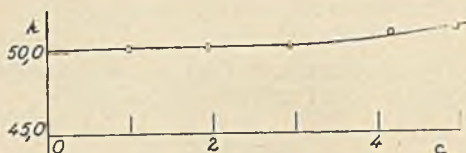


Fig. 5.

Nous utilisons le produit de Rhône-Poulenc. Le sel se dissout très facilement dans le chlorure d'hydrazinium fondu. Voici les nombres :

P	p	$\Delta$	k
30,34	0,3016	0,475	50,2
»	0,5886	0,93	50,3
»	0,8914	1,40	50,3
»	1,2632	2,02	51,0
»	1,5319	2,47	51,3
»	1,7963	2,85	51,5

*Nitrate d'hydrazinium, NO<sub>3</sub>(N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) :*

Ce sel, qui se dissout facilement dans le chlorure d'hydrazinium fondu, conduit à une courbe  $k = f(c)$  dont l'allure est assez différente de celle des précédentes (*fig. 6*). La pente est tout d'abord positive, puis elle devient négative quand la concentration augmente. Son ordonnée à l'origine est :

$$k_0 = 50,2$$

P	p	$\Delta$	k
31,68	0,2303	0,393	50,3
»	0,3879	0,65	50,4
»	0,5585	0,94	50,6
»	0,7545	1,26	50,3
»	1,0431	1,71	49,3
»	1,3813	2,22	48,4
»	1,6265	2,61	48,2

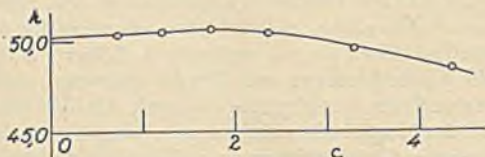


Fig. 6.

La préparation du nitrate d'hydrazinium suit les indications données par Chrétien et Hoffer (19). Ici encore, le « sulfate acide d'hydrazinium » sert d'intermédiaire.

### SELS MINÉRAUX: SÉRIE II.

#### *Sulfate d'hydrazine, $\text{SO}_4\text{H}_2\text{-NH}_2\text{-NH}_2$ :*

Ce sel se dissout mal dans le chlorure d'hydrazinium fondu. Il ne nous a pas été possible d'obtenir un abaissement du point de congélation du solvant supérieur à  $2^\circ$ , ce qui représente une solubilité approximative de 2,6 g. p. 100 au voisinage de  $92^\circ$ . Nous avons fait des mesures pour quatre concentrations, qui donnent quatre points sensiblement en ligne droite dans la représentation  $k, c$  (fig. 7). L'ordonnée à l'origine de la droite ainsi définie est :

$$k_0 = 100$$

Voici les nombres :

P	$p$	$\Delta$	$k$
31,19	0,1976	0,47	98
"	0,4297	0,99	94
"	0,6717	1,52	92
"	0,8307	1,84	90

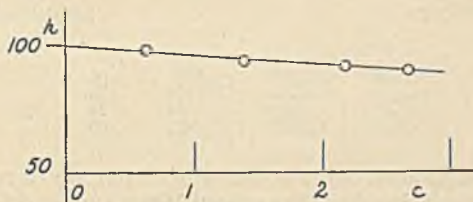


Fig. 7.

Le sulfate d'hydrazine « pur R. P » (sel à 99 p. 100) est dissous dans l'eau avec saturation à l'ébullition, puis la solution est refroidie à  $0^\circ$ ; on essore et on clairce. Après trois opérations, le sel est à 99,95 p. 100. La solubilité du sel dans l'eau est faible à la température ordinaire, mais elle s'élève assez vite quand la température augmente. Sommer et Weise (26) ont indiqué : 2,79 g. p. 100 à  $20^\circ$ , et 12,58 à  $80^\circ$ .

#### *Chlorure de mercure bivalent :*

Ce sel se dissout très lentement dans le chlorure d'hydrazinium fondu. La courbe  $k=f(c)$  tourne sa convexité du côté de l'origine (fig. 8-I). Elle conduit à la valeur suivante pour l'abaissement moléculaire à l'origine :

$$k_0 = 100$$

On utilise le sel « Prolabo R. P. ». Voici les nombres :

P	$p$	$\Delta$	$k$
32,28	0,6017	0,59	85
"	1,2227	1,11	79
"	1,8268	1,55	74
"	2,4361	2,13	70

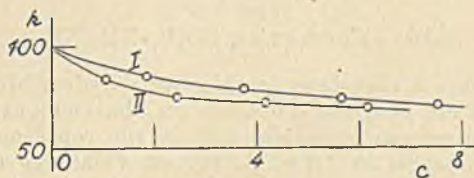


Fig. 8.

### Chlorure de plomb bivalent :

Ce sel se dissout lentement dans le chlorure d'hydrazinium fondu. Il donne une courbe  $k=f(c)$  analogue à la précédente, mais plus incurvée encore vers les très faibles concentrations (fig. 8-II). L'ordonnée à l'origine est :

$$k_0 = 100$$

Voici les nombres :

P	$p$	$\Delta$	$k$
29,39	0,3025	0,31	84
"	0,7234	0,66	78
"	1,2227	1,07	72
"	1,8122	1,52	69

On utilise un produit commercial purifié par deux recristallisations après dissolution dans l'eau bouillante suivie de refroidissement. Le sel, séché à 110°, est conservé dans un dessiccateur.

Les sels groupés sous le paragraphe II: sulfate d'hydrazine, chlorure mercurique, chlorure de plomb, donnent un abaissement moléculaire à l'origine très sensiblement double (100) de celui obtenu avec les sels réunis dans le paragraphe précédent (50,2) : chlorure d'ammonium, sulfate neutre d'hydrazinium, chlorhydrate d'hydrazine, nitrate d'hydrazinium. Nous verrons plus loin comment ces faits peuvent être interprétés.

*Remarque* : Aucune action de décomposition n'a été décelée entre le chlorure d'hydrazinium fondu et les sept sels examinés précédemment. Nous avons observé dans d'autres cas une réaction chimique plus ou moins rapide suivant le composé minéral. Ainsi, le chlorure mercurique est réduit rapidement avec séparation de mercure; de l'iode est mis en liberté avec l'acide iodique; le permanganate de potassium donne une vive incandescence.

Le chlorure de thallium monovalent se comporte d'une manière intermédiaire. Aucune réaction immédiate n'est apparente. Mais si l'on abandonne la masse solidifiée, une teinte grise se manifeste



bientôt, qui s'accroît de jour en jour. Le phénomène est net après une quinzaine d'heures.

Des mesures cryoscopiques sont donc possibles avec le chlorure ClTi. Ne possédant qu'une très petite quantité de ce sel, nous n'avons pu considérer que deux concentrations. Les nombres obtenus suffisent pour indiquer que le chlorure de thallium se comporte d'une manière analogue aux sels de la première série.

P	p	$\Delta$	k
32,7	0,090	0°66	55
"	1,790	1°18	52

L'abaissement moléculaire à l'origine est supérieur à 50,2, mais il ne peut s'élever jusqu'à 100. Il est possible qu'une très légère réduction intervienne dès le début.

#### COMPOSÉS ORGANIQUES.

*Urée.* — L'urée se dissout facilement dans le chlorure d'hydrazinium fondu. Plusieurs séries d'expériences ont été faites, qui conduisent à des résultats concordants. La courbe ci-dessous (*fig. 9*) se rapporte à l'une d'elles. Cette courbe est voisine d'une droite et a pour ordonnée à l'origine :

$$k_0 = 50,1$$

Voici les nombres :

P	p	$\Delta$	k
33,33	0,0872	0°23	52,6
32,96	0,1285	0°35	54,1
33,33	0,1981	0°54	56,0
32,96	0,3032	0°91	59,2

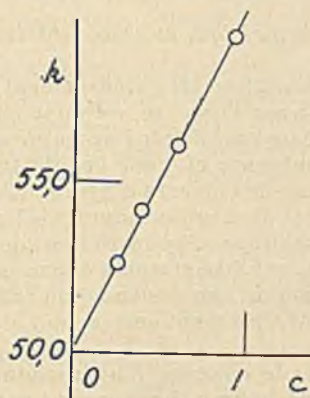


Fig. 9.

L'urée utilisée est le produit « Prolabo » recristallisé dans l'eau et séchée à 100°.

Un phénomène perturbateur intervient ici qui ne s'est pas manifesté avec les sels minéraux dont il a été question plus haut.

On constate que l'abaissement cryoscopique ne reste pas fixe, pour une même solution, si la mesure est répétée. Cet abaissement diminue d'autant plus que le temps écoulé après la première mesure est plus grand. Ainsi par exemple, la solution de concentration  $c = 0,594$  donne les abaissements successifs :  $0^{\circ},57$ ,  $0^{\circ},59$ ,  $0^{\circ},62$ ,  $0^{\circ},66$ ,  $0^{\circ},68$ ,  $0^{\circ},69$ ,  $0^{\circ},73$ ,  $0^{\circ},77$ . Le dernier abaissement est obtenu 4 h. 30 après le premier.

La variation de l'abaissement cryoscopique est progressive et sensiblement linéaire (*fig. 10-1*). Elle ne paraît pas tendre vers une limite. Comme aucune cause accidentelle ne peut intervenir (rappelons que l'on opère à l'abri rigoureux de l'humidité), le phénomène semble bien imputable à une réaction chimique assez lente entre l'urée et le chlorure d'hydrazinium fondu. Il est logique d'envisager le déplacement de l'hydrazine par l'urée avec formation de chlorhydrate d'urée.

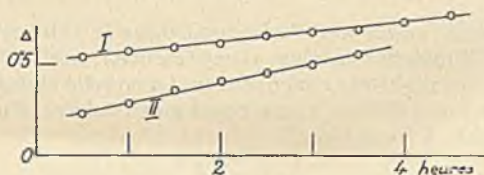


Fig. 10.

Par suite du phénomène perturbateur rencontré, il y a lieu, si l'on répète la mesure pour une concentration donnée, de prendre l'abaissement correspondant au temps zéro. L'extrapolation ainsi faite est sûre puisque la courbe est rectiligne.

#### *Acide maléique et acide tartrique.*

Le phénomène de variation de l'abaissement cryoscopique avec le temps rencontré avec l'urée se retrouve pour d'autres corps organiques. Il est même parfois plus accentué et plus rapide. C'est le cas pour l'acide maléique et pour l'acide tartrique qui se dissolvent facilement dans le chlorure d'hydrazinium fondu.

Par exemple, une solution renfermant 0,1147 g. d'acide maléique dans 30,22 g. de chlorure d'hydrazinium donne au début un abaissement de  $0^{\circ},23$ , qui atteint après 4 heures à  $0^{\circ},56$ . Ici encore, (*fig. 10-11*), la variation de l'abaissement en fonction du temps est linéaire. Le premier abaissement correspond à  $k = 69$  et le dernier à  $k = 169$ .

Il est possible que le chlorure d'hydrazinium se comporte ici comme un agent de déshydratation pouvant conduire à l'anhydride maléique. Mais on peut envisager encore la fixation d'une molécule de chlorure  $\text{Cl}(\text{N}_2\text{H}_5)$  sur la double liaison de l'acide avec décomposition ultérieure du composé formé pouvant conduire à de l'hydrazine libre.

On utilise de l'acide maléique « pour l'usage scientifique » de Merck.

Avec l'acide tartrique, une solution de concentration  $c = 0,307$  donne un abaissement qui passe de  $1^{\circ},68$  à  $2^{\circ},66$  en cinq heures. Ici, comme pour l'acide maléique, on peut songer à une action déshydratante du chlorure d'hydrazinium fondu. On sait qu'en présence d'un déshydratant, comme le bisulfate de potassium, l'acide tartrique donne de l'acide pyruvique avec perte d'eau et d'anhydride carbonique.

Le phénomène se produirait ici dès le début. Si l'on cherche, en effet à déterminer l'abaissement moléculaire à l'origine, on trouve  $k_0 = 79,0$ . Voici les nombres :

P	$\rho$	$\Delta$	k
30,20	0,2317	0,43	79,2
"	0,5146	0,91	80,1
"	0,9282	1,68	82,0

#### INTERPRÉTATIONS DES RÉSULTATS.

Les sels minéraux groupés dans la série I (chlorure d'ammonium, sulfate neutre d'hydrazinium, chlorhydrate d'hydrazine, nitrate d'hydrazinium) donnent un abaissement moléculaire à l'origine de même grandeur que celui de l'urée :

$$k_0 = 50,2$$

L'urée, corps organique, peut être considéré comme n'étant pas dissocié.

L'une ou l'autre des hypothèses suivantes est conciliable avec ces faits :

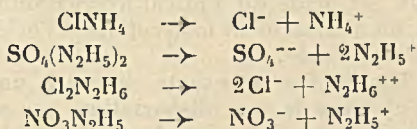
1) Le sel considéré ayant un ion commun avec le solvant,  $\text{Cl}^-$  ou  $(\text{N}_2\text{H}_5)^+$ , ne subit aucune dissociation et se comporte alors comme l'urée.

L'homoionie empêche la dissociation du sel.

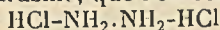
2) Le sel est, au contraire, totalement dissocié.

Dans ce cas, l'ion non commun avec les ions du solvant intervient seul pour déterminer l'abaissement moléculaire.

L'ion agissant effectivement est  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SO}_4^{--}$ ,  $\text{N}_2\text{H}_6^{++}$ , ou  $\text{NO}_3^-$  :



Le chlorhydrate d'hydrazine, que l'on écrit souvent :



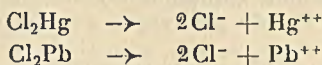
doit alors être considéré comme le chlorure du radical bivalent  $(\text{N}_2\text{H}_6)$ .

Les sels minéraux de la série II donnent un abaissement moléculaire à l'origine double de celui qui correspond à l'urée.

$$k_0 = 100$$

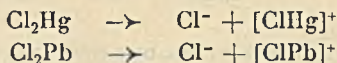
L'hypothèse de la non dissociation par action homoionique ne peut être retenue pour le chlorure mercurique, ni pour le chlorure de plomb. Chacun de ces sels devrait, en effet, donner le même abaissement moléculaire à l'origine que celui de l'urée.

L'hypothèse de la dissociation totale est donc seule en cause ici. Mais alors, la dissociation en ions simples :

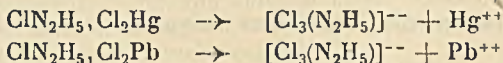


ne s'accorde pas avec le résultat expérimental, puisque l'ion  $\text{Cl}^-$  ne comptant pas, l'abaissement moléculaire à l'origine devrait avoir la valeur simple  $k_0 = 50,2$ , alors que l'on trouve  $k_0 = 100$ .

De même, la dissociation avec formation d'un seul anion  $\text{Cl}^-$  et d'un cation complexe univalent ne s'accorde pas avec ce fait.



Par contre, l'intervention d'un sel double pourrait expliquer l'anomalie observée. Ainsi le chlorure d'hydrazinium s'unissant avec le chlorure mercurique ou avec le chlorure de plomb, molécule à molécule, la dissociation totale du composé formé donnerait naissance à deux ions différents de ceux du chlorure d'hydrazinium, dont un anion complexe bivalent, d'où l'abaissement moléculaire à l'origine double. Les réactions suivantes correspondent à cette manière de voir :



Signalons que Curtius et Schrader (27) ont obtenu des chlorures doubles cristallisés, à point de fusion défini, du même type que ceux dont nous envisageons l'existence ici :  $\text{ClN}_2\text{H}_5, \text{Cl}_2\text{Cd}$ ;  $\text{ClN}_2\text{H}_5, \text{Cl}_2\text{Zn}$ ;  $\text{ClN}_2\text{H}_5, \text{Cl}_2\text{Sn}$ .

Le sel vendu par les principaux fabricants de produits chimiques sous le nom de « sulfate d'hydrazine », dont les catalogues donnent comme formule  $\text{SO}_4\text{H}_2, \text{NH}_2.\text{NH}_2$ , et que l'on considère parfois comme un sel acide du radical hydrazinium :  $\text{SO}_4\text{H}(\text{N}_2\text{H}_5)$  donne, lui aussi, un abaissement moléculaire à l'origine double de celui correspondant à l'urée.

Si la formule  $\text{SO}_4\text{H}(\text{N}_2\text{H}_5)$  est exacte, le sel a un ion commun avec le solvant et alors la non dissociation par action homoionique ne peut être retenue. Il en est de même de la dissociation totale suivant la réaction unique :



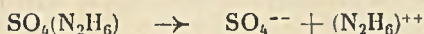
Le sel devrait, en effet, dans ce cas encore donner un abaissement simple.

Par contre, si l'anion  $\text{SO}_4\text{H}^-$  se dissocie à son tour :



il intervient finalement deux ions différents de ceux du solvant, ce qui s'accorde avec l'abaissement double observé.

La possibilité suivante peut aussi être envisagée : le sel ne serait pas acide, mais neutre, avec la formule  $\text{SO}_4(\text{N}_2\text{H}_6)$ . Dans ce cas, les ions étant tous deux différents de ceux du solvant, seule l'hypothèse de la dissociation totale serait compatible avec l'abaissement double donné par l'expérience :



Rappelons que nous avons déjà fait intervenir le cation bivalent  $[\text{N}_2\text{H}_6]^{++}$ , le chlorhydrate d'hydrazine pouvant être considéré comme le chlorure  $\text{Cl}_2(\text{N}_2\text{H}_6)$ .

Le chlorure d'hydrazinium fondu paraît susceptible de rendre des services comme solvant cryoscopique. Il permet de bonnes mesures. Sa constante, rapportée à l'urée, est  $k_0 = 50,1$ , nombre très voisin de celui qui correspond au benzène. Il a l'avantage sur les solvants minéraux communs d'être anhydre. Son usage est commode.

#### BIBLIOGRAPHIE.

- (1) E. DARMOIS, *Bull. Union physiciens*, 1933, 260, 193.
- (2) E. DARMOIS et J. CESSAC, *C. R.*, 1930, 191, 1053.
- (3) E. DARMOIS et R. CHALIN, *C. R.*, 1932, 195, 786.
- (4) J. LIVINGSTON, R. MORGAN et K. BENSON, *Z. anorg. Chem.*, 1907, 55, 261.
- (5) J. LIVINGSTON, R. MORGAN et T. OVEN, *Z. anorg. Chem.*, 1908, 56, 168.
- (6) A. BOUTARIC, *C. R.*, 1911, 153, 876.
- (7) R. LÖWENHERZ, *Z. phys. chem.*, 1895, 18, 71.
- (8) C. DICKENSON et F. MÜLLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1907, 29, 1318.
- (9) A. BOUTARIC et C. LEENHARDT, *C. R.*, 1912, 155, 825.
- (10) E. DARMOIS et J. PÉRIN, *C. R.*, 1923, 177, 762.
- (11) E. PIERRÉ, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1926, 39, 590.
- (12) E. CORNEC et H. MULLER, *C. R.*, 1932, 194, 1735.
- (13) H. MULLER, Thèse, Paris, 1937, *Ann. Chim.*, 11<sup>e</sup> série, 1937, 8, 145.
- (14) J. NOËL, Diplôme Etudes supérieures, Strasbourg, 1933. Voir Thèse H. Muller, p. 9, 27, 46, 58.
- (14 bis) M. LEHNÉ, Diplôme Etudes supérieures, Strasbourg, 1934. Voir Thèse H. Muller, p. 9, 20, 32, 60.
- (15) R. DULOU, Thèse Bordeaux, 1934, p. 77.
- (16) M. JOUNIAUX, *Bull. Soc. Chim.* (4) 1912, 11, 722.
- (17) K. RAST, *Ber.*, 1922, 55, 1051.
- (18) R. LE FÈVRE et W. WEBB, *J. Chem. Soc.*, 1931, 1211.
- (19) A. CHRÉTIEN et O. HOFFER, *Bull. Soc. chim.* (5), 1939, 6, 1587.
- (20) A. MITTASCH, LUCAS et NEUKIRCH, *Z. angew. Chem.*, 1928, 41, 829.
- (21) N. JEFREMOV, *Bull. Acad. Sc. Russie*, 1919, 13, 765.
- (22) R. STOLLÉ, *J. prakt. Chem.*, 1902, 66, 332.
- (23) O. HOFFER, Thèse, Strasbourg, 1937, p. 36.
- (24) R. BACH, *Z. physik. Chem.*, 1892, 9, 241.
- (25) F. M. RAOULT, *Ann. Chim. Phys.* (7), 16, 1899, 218.
- (26) F. SOMMER et K. WEISE, *Z. anorg. Chem.*, 94, 1916, 51.
- (27) CURTIUS et SCHRADER, *J. prakt. chem.*, 1894, 50, 311.

N° 28. — L'hydrolyse alcaline des chlorures du soufre  
( $S_2Cl_2$  et  $SCl_2$ ) en solution alcoolique ;  
par Gustaf HOLST.

(13.9.1939.)

L'hydrolyse des chlorures de soufre ( $Cl_2S_2$  et  $Cl_2S$ ) par les solutions alcooliques de HOK est examinée. Pour les concentrations d'alcool 95 et 99,5 0/0 une différence marquée fut observée. Ces résultats autorisent la conception de la formation des produits intermédiaires :  $S_2O_2H_2$  et  $SO_2H_2$ .

Comme on le sait, l'hydrolyse des chlorures de soufre  $Cl_2S_2$  et  $Cl_2S$ , en solution aqueuse est une réaction très compliquée (1). K. A. Hofmann (2), par exemple, dans son traité de chimie minérale exprime la décomposition du monochlorure par l'eau de la manière suivante :  $2 Cl_2S_2 + 2H_2O \rightarrow SO_2 + 3 S + 4 ClH$ . Cependant, Fr. Ephraïm (3) déclare qu'il est impossible de représenter l'action de l'eau sur le même chlorure par une formule de réaction simple. Les produits essentiels qui se forment sont : soufre, anhydride sulfureux et acide chlorhydrique, mais il se fait aussi divers autres corps, tels que des acides polythioniques et l'acide sulfurique. D'après le même auteur la saponification par l'hydroxyde produit des combinaisons analogues.

Si la conception classique de Carius (4) est vraie et que la première décomposition de  $Cl_2S_2$  se fait d'après la formule :  $Cl_2S_2 + 2H_2O \rightarrow SH_2 + SO_2 + 2 ClH$ , nous pouvons admettre la précipitation du soufre comme une réaction entre  $SH_2$  et  $SO_2$ . Donc il en est de même dans le liquide de Wackenroder. En effet, E. Noack (5) a trouvé une ressemblance parfaite, et il suppose la formation d'un produit instable,  $S_2O_2H_2$ .

Dans une recherche sur les propriétés chimiques des chlorures de soufre (6) j'ai aussi étudié la réaction entre ces corps et la potasse en solutions alcooliques. Les résultats ont conduit à une nouvelle méthode d'analyse d'un mélange de chlorures et de combinaisons non-réactives. J'ai fait des expériences sur les réactions indiquées d'une part dans une solution de 95 0/0 alcool éthylique et d'autre part, dans l'alcool absolu (99,5 0/0). La différence entre les deux solutions est très marquée. Dans le premier cas l'hydrolyse et la consommation de potasse sont des fonctions du temps et augmentent lentement dans l'intervalle de deux équivalents à

(1) Voir par exemple ; ABEGG, *Handbuch der Anorganischen Chemie*, 1927, 4, 292 et 548. — J. W. MELLOR, *A comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, Vol X, 1930, p. 634.

(2) K. A. HOFMANN, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 6<sup>e</sup> éd. 1928, p. 634.

(3) FR. EPHRAÏM, *Anorganisch Chemie*. 5<sup>e</sup> éd. 1934, p. 52.

(4) L. CARIUS, *Lieb. Ann.*, 1858, 106, 335.

(5) E. NOACK, *Z. anor. Chem.*, 1925 146, 239.

(6) COM. G. HOLST. *Ber.* sous presse.



TABLEAU 6.

$\text{Cl}_2\text{S}_2$  : 0,26  
HOK : 1,72  
Alcool : 99,5 0/0.

$t$	$x$
1	0,56
5	0,57
10	0,56
20	0,57
30	0,56
40	0,58

TABLEAU 7.

$\text{Cl}_2\text{S}_2$  : 0,25  
HOK : 2,13  
Alcool : 99,5 0/0.

$t$	$x$
1	0,51
5	0,53
10	0,52
20	0,53
40	0,53

TABLEAU 8.

$\text{Cl}_2\text{S}$  : 0,25  
HOK : 2,17  
Alcool : 99,5 0/0.

$t$	$x$
1	0,52
5	0,54
10	0,53
20	0,54
40	0,54

TABLEAU 9.

$\text{Cl}_2\text{S}^2$  : 0,53  
HOK : 2,15  
Alcool : 99,5 0/0.

$t$	$x$
1	1,11
5	1,11
10	1,11
20	1,10
40	1,11

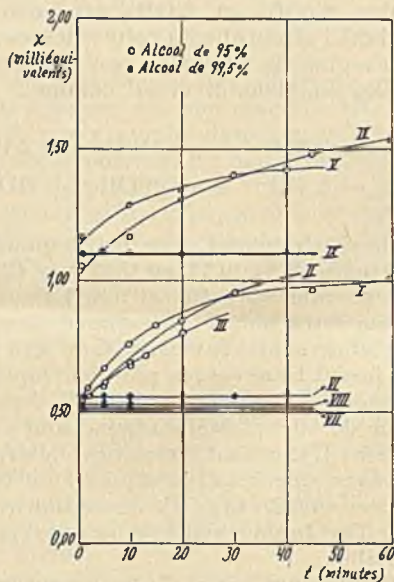


Fig. 1.

Hydrolyse des chlorures :  $\text{Cl}_2\text{S}_2$  et  $\text{Cl}_2\text{S}$  par HOK en solutions alcooliques.  
Les courbes se trouvent l'une après l'autre conformément aux tableaux 1 à 9.

Pour mettre en évidence le calcul de  $x$  je mentionnerai comme exemple : 0,3048 g.  $\text{Cl}_2\text{S}_2$  furent dissoutes dans 50  $\text{cm}^3$   $\text{CCl}_4$ . 10  $\text{cm}^3$  (= 0,45 millimoles) de solution + 25  $\text{cm}^3$  0,0839 normal HOK (= 2,10 milliéquivalents) dans l'alcool de 99,5 0/0 fut examiné par titration avec 0,1040 normal ClH depuis 10, 20, 30 et 40 minutes. La consommation de ClH (en  $\text{cm}^3$ ) est parfaitement constante : 11,1 ; 11,2 ; 11,1 et 11,1. Cela correspond à 1,15 milliéquivalents de ClH et une consommation de HOK = 0,95 au lieu de 0,90 calculée. On fait attention au fait que les valeurs de  $x$  dans les tableaux ci-dessus dépassent les valeurs calculées de 5 à 6 0/0.

(Institut de Chimie de l'Université de Lund, Suède.)



## BIBLIOGRAPHIE

**Lehrbuch der anorganischen chemie**; par Dr Ernst H. RIENSENFELD, Franz Deuticke, éditeur, Wien.

Ce manuel de 700 pages constitue un bon ouvrage d'enseignement; il est destiné aux étudiants désireux d'acquérir un ensemble de connaissances en Chimie minérale.

Après quelques généralités sur la Chimie, son objet, ses notations, l'auteur aborde l'étude de l'eau et de ses composants. Après quoi, il passe à l'étude du système périodique des éléments, placé à la base de l'ouvrage; la classification adoptée est celle de Werner, d'où la division en 4 sections: les éléments non-métalliques, les éléments semi-métalliques, les métaux, les gaz rares.

Dans chaque section, les éléments d'un même groupe sont étudiés successivement.

La description des éléments et de leurs propriétés, pour être complète, suppose des connaissances empruntées au domaine des sciences voisines: physique, chimie physique, minéralogie, électrochimie, etc. Chaque fois que l'occasion s'en est présentée, l'auteur les a développées brièvement, qu'il s'agisse de la dissociation électrolytique, de la théorie atomique, du mécanisme des réactions, des principes de la thermodynamique, etc.

L'avantage didactique de cette méthode, dans laquelle tout exposé théorique s'appuie sur des applications concrètes, est trop évident pour qu'il soit nécessaire d'y insister.

Enfin, de brefs aperçus sur les grandes applications techniques de la Chimie minérale complètent l'ouvrage; une bibliographie comprenant une centaine de références, un Index des noms d'auteurs et un Index des matières permettent de se reporter facilement aux diverses questions traitées.

R. VIALARD.

**Ergebnisse der enzymforschung** (Mises au point sur la biochimie des enzymes), publié sous la direction de F. F. NORD et R. WEIDENHAGEN, vol. VIII, 1 vol., 324 p., Akademische Verlagsgesellschaft M. B. H., éd., Leipzig, 1939.

Le volume VIII de la Collection des mises au point sur la biochimie des enzymes dont MM. Nord et Weidenhagen dirigent la publication depuis huit années est consacré, comme les tomes précédents de la même série, à des questions d'enzymologie ayant notablement évolué au cours des dernières années. Chacun de ses onze chapitres est l'œuvre d'un biochimiste particulièrement qualifié pour l'écrire, en sorte que le choix des sujets comme celui des auteurs confère à cet ouvrage un intérêt égal à celui auquel est dû le succès des tomes précédents.

Les mises au point constituant le volume VIII sont les suivantes: I, Virus purifiés et protéines des virus (R. W. G. Wyckoff). II, Mécanisme de la fixation de l'azote dans les symbioses (P. W. Wil-

son). III, L'importance biologique du  $p_{H}$  optimum d'action des enzymes digestifs chez les Vertébrés (H. J. Vonk). IV, Les enzymes dans le diagnostic clinique (R. Ammon et E. Chytreck). V, L'analyse enzymatique des antigènes du pneumocoque (R. J. Dubos). VI, Enzymes des *Fusarium* et fermentation alcoolique (F. F. Nord). VII, Les transporteurs de poids moléculaire peu élevé dans les oxydoréductions (F. G. Fischer). VIII, L'aldéhyde mutase (M. Dixon). IX, La respiration des tissus animaux (C. Martins). X, Enzymes des champignons attaquant le bois (S. B. Bose). XI, Génétique et biochimie des colorations florales (R. Scott-Moncrieff).

Le meilleur éloge qui puisse être fait de ce volume est de signaler qu'il est d'une qualité aussi satisfaisante que ceux parus depuis que MM. Nord et Weidenhagen ont pris l'initiative de publier annuellement un recueil de Mises au point sur la biochimie des enzymes. L'exceptionnelle variété des questions traitées dans le tome VIII mérite d'être remarquée; elle illustre l'importance toujours croissante de la biochimie des enzymes en chimie, en physiologie, dans les sciences naturelles et en médecine. C'est là une nouvelle raison de souhaiter une large diffusion à cet ouvrage.

J. ROCHE.

**Analyse spectrochimique en 1938**, par F. TWYMAN F. R. S.  
A. Hilger. Editeur, 98 Saint-Pancras Way. Londres N. W. 1 1939.

Ce petit opuscule venant à la suite des *Spectrochemical abstracts 1933-1937* complète heureusement des dernières éditions de la Société Hilger. Edité en français, il réunit dans un premier chapitre l'exposé des récents progrès en analyse spectrochimique par les spectres d'émission pendant les années 1933-1937. Viennent ensuite des exposés sur l'Analyse spectrochimique quantitative avec le microphotomètre, les causes de désaccords entre les analyses chimiques et spectrochimiques, les circuits d'étincelles. Des indications sont données sur l'emploi des *Spectrochemical abstracts* parus précédemment.

Un important chapitre dû à A. C. Candler donne les éléments essentiels de la théorie des spectres atomiques. Cette partie sera très vivement appréciée des spectrographistes et surtout des chimistes qui y trouveront les éléments essentiels exposés d'une manière particulièrement claire et subjective nécessaire à la bonne compréhension de cette branche extrêmement importante de la spectrographie.

On ne peut que féliciter fortement le Société Hilger de cette série d'éditions qui souligne nettement l'effort que fait cette importante Société pour le développement de la spectrographie et de ses applications et la remercier d'avoir pensé particulièrement aux lecteurs français.

G. C.

SUITE DU SOMMAIRE

---

QUELET (Raymond). Sur la chloroalcoylation des éthers-oxydes phénoliques (2 <sup>e</sup> Mémoire). Synthèse de vinyanisols et de dérivés des méthoxy-( $\alpha$ -hydroxy)-éthylbenzènes.....	205
QUELET (Raymond) et ALLARD (Jean). Préparation des $\alpha$ - $\beta$ -dichloro-éthylanisol; passage aux $\alpha$ et aux $\beta$ -chloro-méthoxystyrènes.....	215
RAMAT (A.). Note sur la réduction par les charbons actifs de composés minéraux oxydants en solution.....	227
SERVIGNE (Marcel). Sur la recherche fine et le micro-dosage des éléments rares par luminescence.....	121
TANASESCU (I.) et IONESCU (M.). Réactions photochimiques dans la série des dérivés o-nitro-benzylidène-acétals (XIII) (o-nitro-benzylidène-xylose et o-nitro-benzylidène-cyclohexandiol-1.2).....	77
TANASESCU (I.) et IONESCU (M.). Réactions photochimiques dans la série des dérivés o-nitrobenzylidène-acétals (XIV). (Constitution des di-o-nitrobenzylidène-acétals du glucose, galactose et mannose et de leurs produits d'isomérisation photochimique).....	84
TANASESCU (I.) et IONESCU (M.). Réactions photochimiques dans la série des dérivés o-nitrobenzylidène-acétals (XV). (Essais de synthèse de disaccharides.).....	90
YUNOUSOFF (S.), KONOWALOWA (R.) et ORÉKHOFF (A.). Sur les alcaloïdes de <i>Roemeria Refracta</i> D. C. Constitution de la Roémérine. 5 <sup>e</sup> Mémoire sur les alcaloïdes des Papavéracées.....	70

---

# SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

Reconnue d'Utilité Publique par Décret du 27 Novembre 1864

## Administration et Fonctionnement.

*Admissions, réclamations, renseignements, changements d'adresse (2 francs de timbres ou un coupon réponse international) et en général pour tout ce qui concerne l'Administration de la Société, s'adresser au SECRÉTAIRE GÉNÉRAL de la Société Chimique. M. R. DELABY, 4, Avenue de l'Observatoire, Paris (6<sup>e</sup>).*

*Mémoires, résumés des communications faites en séance, tirages à part, s'adresser au REDACTEUR EN CHEF de la Société Chimique, G. CHAMPETIER, 11, rue Pierre-Curie, Paris (5<sup>e</sup>).*

*Cotisations, comptabilité, s'adresser au TRÉSORIER de la Société Chimique, M. BOUCHONNET, 11, rue Pierre-Curie, Paris (5<sup>e</sup>).*

## Cotisations des Membres de la Société.

Droit d'entrée : 20 francs (un seul versement). Cotisation annuelle : 200 francs pour les Membres résidant en France; Joindre 2 francs en plus si l'on désire la carte de Membre sociétaire); 6 dollars en tarif n° 1, 0.35 dollars en tarif n° 2 pour les Membres résidant à l'étranger.

Les cotisations sont payables d'avance :

Soit sous forme de chèque barré payable à Paris ou de mandat International ainsi libellés (sans autre indication) : **Société Chimique de France**, et adressés à M. le TRÉSORIER de la Société Chimique, 11, rue Pierre-Curie, Paris (5<sup>e</sup>);

Soit sous forme de chèque postal (Paris 230-23) portant l'indication : **Société Chimique de France**, 23, rue Saint-Dominique, Paris (7<sup>e</sup>).

Il n'est pas délivré de reçu, sauf sur demande spéciale accompagnée du montant du timbre du reçu et des frais d'envoi.

Prère d'éviter à la Société les recouvrements postaux toujours onéreux et qui sont envoyés le 1<sup>er</sup> février aux membres n'ayant pas acquitté leur cotisation.

## Abonnements des personnes étrangères à la Société.

S'adresser aux dépositaires du *Bulletin* : MASSON et C<sup>o</sup>, 120, boulevard Saint-Germain, Paris (6<sup>e</sup>). Tarif intérieur : 285 francs. Le numéro trimestriel de l'année en cours : 30 francs. Le numéro des années antérieures à 1930 : 30 francs.

Prix pour l'étranger :  $\frac{\text{Tarif 1}}{8 \text{ dollars } 60.}$   $\frac{\text{Tarif 2}}{9 \text{ dollars } 15.}$

N.B. — Les cotisations, abonnements ou les ventes de publications pour l'étranger sont payables en dollars ou en toutes devises étrangères au cours du dollar lors du règlement.

## Prix de vente des publications de la Société Chimique de France

(Parl en sus).

ANNÉES DU BULLETIN	Aux membres de la Société	Aux personnes étrangères à la Société	VOLUME DES CONFÉRENCES	Aux membres de la Société	Aux personnes étrangères à la Société
Années antérieures à 1934 .....	250 fr.	280 fr.	1933-1900 .....	12 fr.	14 fr.
Autres années .....	300	350	1920-1921 .....	30	35
			1922 .....	30	35
			1923 .....	30	35
			1924 .....	30	35
Certaines années ne peuvent être fournies qu'aux acheteurs d'une décennie ou d'une collection.			1925-1926 .....	36	42
			1927-1928 .....	60	70
			1929-1932 .....	60	70
			1933-34-35 .....	70	85
<b>TABLES</b>			Collection complète .....	230	280
Série I. (1833-1874) ..	chaque série... ensemble... 45 fr. 145 405 360 850	55 fr. 170 480 420 1.000			
Série II. (1875-1888) ..					
Série III. (1889-1893) ..					
Série IV. (1899-1906) ..					
Série IV. (1907-1916) ..					
Série IV. (1917-1926) ..					
Collection complète .....					
			<b>VOLUME DU CINQUANTAIRE (1908)</b> renfermant 40 portraits, en héliogravure, des anciens présidents et secrétaires généraux.	120 fr.	140 fr.