



# 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<sup>e</sup>)

Rédacteur en chef du Bulletin :

**G. CHAMPETIER,**

Institut de Chimie,  
11, Rue Pierre-Curie, Paris (5<sup>e</sup>)

### 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. 28 à 37
Mémoires (sommaire au verso).....	p. 38 à 120

SIÈGE DE LA SOCIÉTÉ : 28, RUE ST-DOMINIQUE, PARIS (7<sup>e</sup>).

---

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

---

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

SOMMAIRE DU N° 1-2

Notice sur la vie et les travaux d'Alexandre DESGREZ (1863-1940) par M. le Professeur Michel POLONOVSKI.....	1
Extrait des procès-verbaux des séances .....	28

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

BIQUARD (M <sup>lle</sup> Dinah). Contribution à l'étude spectrale de quelques cétones (Effet Raman et spectres d'absorption ultra-violet). — 2 <sup>e</sup> mémoire : Influence des radicaux C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> et C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .....	55
CHAMPETIER (G.) et FOËX (M.). Etude aux rayons X de la nitration du coton par l'acide nitrique en vapeurs.....	115
FLEURY (P.) et COURTOIS (J.). Recherches sur le diosephosphate. I. Son oxydation en acide phosphoglycolique. Préparation et quelques pro- priétés de cet acide .....	69
FLEURY (P.) et COURTOIS (J.). Recherches sur le diosephosphate. II. — Hydrolyse chimique et diastatique .....	75
GRAMMATICAKIS (P.). Contribution à l'étude spectrale des dérivés azotés de quelques aldéhydes et cétones aromatiques. II. Oximes, o-benzyl-oximes, N-benzyl-imines.....	38
GRAMMATICAKIS (P.). Contribution à l'étude spectrale des dérivés azotés de quelques aldéhydes et cétones aromatiques. III. N-alcoyl- et N-acidyl-arylaldoximes .....	101
GUILLAUMIN (Ch. O.). Note de laboratoire. A propos du Micro-Dumas. Sur un dispositif simple permettant avec sécurité de supprimer l'inter- vention du Kipp .....	52
LAUTIE (Raymond). Le volume moléculaire des cristaux.....	86
PRÉVOST (Charles). Sur la déshydratation des alcools éthyléniques linéaires .....	89

# BULLETIN

DE LA

# SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE FRANCE



NOTICE

P. 334/41/I

SUR LA VIE ET LES TRAVAUX

## D'ALEXANDRE DESGREZ

1863-1940

par M. le Prof. Michel POLONOVSKI.

Le 19 janvier 1940, tandis qu'à nos frontières de jeunes Français tombaient déjà pour leur pays, la mort est venue doucement fermer les yeux d'Alexandre Desgrez dans sa paisible maison de campagne d'Ormoiy, en Seine-et-Oise, où il aimait à se reposer au milieu des siens.

La Société Chimique a perdu en lui un de ses membres les plus anciens et les plus éminents, un de ceux qui furent le plus intimement liés à son activité, par la longue collaboration qu'il lui accorda, comme rédacteur du *Bulletin*, comme archiviste de la Société, et comme vice-président, poste qu'il assumait à deux reprises différentes (1912 et 1921). Seules sa modestie et sa simplicité foncière l'éloignèrent de la présidence, qu'on lui avait offerte à maintes reprises et qu'il déclina toujours.

Parvenu au faite des honneurs, sans les avoir autrement brigüés que par l'étendue et la valeur de son œuvre, il demeurera pour nous le plus vivant symbole d'une vie entièrement ouverte par le travail, et qui dut son ascension continue au seul mérite et à une énergique volonté.

Savant, il le fut dans la plus complète acception du terme : il sut être à la fois un chercheur aux idées justes, à l'imagination ardente, un homme de laboratoire, probe et habile expérimentateur, un professeur éloquent et persuasif dont la parole portait, et

s'inscrivait comme en lettres de feu dans l'esprit de ses élèves, un animateur infatigable qui s'est dépensé sans cesse pour sa science comme pour son pays : la biochimie médicale lui doit pour une grande part la place qu'elle a conquise dans notre enseignement.

Initier le futur médecin à l'utilité de la Chimie biologique, « attirer autour de sa chaire le plus grand nombre d'auditeurs et augmenter l'intérêt de ses cours, en s'étendant sur les questions qui correspondent le mieux au praticien » fut son constant souci, en même temps qu'uné de ses meilleures joies.

C'est dans ses leçons préparées avec amour, exposées avec clarté et enthousiasme, qu'il aimait à sentir le contact avec les jeunes étudiants. Il recevait la juste et légitime récompense de son effort en voyant l'amphithéâtre rempli d'un auditoire attentif et intéressé. « En leur montrant que les sciences biochimiques sont des instruments qui les aideront à analyser les phénomènes de la vie », en leur dévoilant les mystères chimiques de tant de syndrômes morbides, il formait l'esprit de ses élèves à la pensée physiologique. De son côté il bénéficiait lui-même de cette discipline si extraordinairement profitable qu'est la nécessité pour le professeur d'exposer annuellement dans ses cours l'essentiel de sa science, « de façon, comme l'écrivait Helmholtz, à convaincre et à satisfaire même le plus intelligent de ses auditeurs, les grands hommes de la génération suivante ».

Savoir en même temps intéresser le plus ouvert, et ne pas rebuter le moins préparé, tel est l'art du grand enseignant : A. Desgrez le possédait naturellement grâce à son esprit lucide, son grand bon sens, la profondeur de ses convictions, et son éloquence sobre, aussi éloignée de l'emphase que de la recherche trop précieuse.

Enseignant il le fut aussi par ses articles, par les conférences qu'il fit lui-même ou organisa comme secrétaire de l'Association française pour l'Avancement des Sciences, par ses monographies (1) et par son *Précis de Chimie Médicale* qu'il fit paraître en 1920.

« Un traité élémentaire de Chimie, que sa brièveté met à portée des étudiants (en médecine) est un des ouvrages les plus difficiles à faire » disait déjà au XVIII<sup>e</sup> siècle Gauthier de Claubry. Cette difficulté n'a fait que croître depuis. Le professeur Desgrez sut la vaincre en un livre où se reflète la limpide ordonnance de ses cours et le souci, si marqué, de ne jamais négliger le côté pragmatique de tout savoir, en particulier l'application de la biochimie théorique aux problèmes de la médecine, à la physiopathologie et à l'art du diagnostic et du traitement. Au laboratoire, où il passait la plus grande partie de son temps, il fit toujours régner l'atmosphère douce et familiale qui n'était que le prolongement de l'intimité sereine et confiante de son foyer uni. Sa bonté y trouvait à s'exercer autant que son amour de la recherche et son habileté d'expérimentation.

(1) Dans le *Traité de pathologie générale et le Traité de Physiologie normale et pathologique* (t. 2, *Aliments et ration alimentaire*, avec H. BERRY ainsi que dans la *Revue Scientifique*.

tateur. Ses élèves, ses amis, — et le devenaient bien vite ceux qu'animaient le désir de bien faire et le goût du travail, — y trouvaient l'accueil le plus amène, l'appui jamais ménagé, le secours à toutes leurs difficultés. Une place était toujours réservée au jeune étudiant comme aux anciens : à la seule condition d'avoir une solide préparation générale, des connaissances de base sanctionnées, et la ferme volonté de travailler sans épargner sa peine, à son exemple.

A ceux-là A. Desgrez laissait toute liberté, suivant leur nature, pour parvenir au but qu'il leur avait indiqué, quitte à leur venir en aide s'il voyait qu'ils s'égarèrent. N'est-ce pas là la vraie méthode, celle qui contient l'esprit sans l'étouffer, celle qui l'aiguille et le dirige tout en respectant son originalité créatrice et sa spontanéité de jugement, les deux qualités les plus précieuses du chercheur.

Sa haute personnalité morale autant que ses rares qualités intellectuelles étaient universellement prisées. A la Faculté, où il jouissait de la respectueuse amitié de tous ses collègues, à l'Académie de Médecine, qui lui avait ouvert ses portes en 1919, à l'Institut, où la section des membres libres de l'Académie des Sciences l'accueillait dès 1924, comme dans les innombrables Commissions où il siégeait, il avait partout acquis une autorité, qui reposait autant sur la sûreté et la pondération de son jugement que sur la complète indépendance de sa parole.

Conseiller toujours écouté, fidèle à ses amitiés, équitable envers tous, son influence, qu'il avait grande, fut uniquement au service du bien. Devenaient siennes les causes qu'il considérait comme justes et il lutta souvent avec quelle véhémence, contre l'hypocrisie, l'intolérance, la haine et le mensonge. Une finesse souvent railleuse, qu'accentuait son regard malicieusement voilé, l'humour de sa verve, que pimentait encore un relent du terroir franc-comtois, sa dialectique serrée en faisaient un adversaire redoutable. Il avait tôt fait de percer le néant, d'abaisser les prétentieuses vanités ou de mettre à nu les mesquines intrigues et les malfaisances de ceux qu'il combattait, mais sa bienveillance innée et son inépuisable bonté tempéraient vite ses ardeurs belliqueuses, et son franc parler ne lui aliéna jamais l'estime et le respect de tous.

Impartial, il savait reconnaître les mérites de ses antagonistes, comme les défaillances de ses amis. Et tous le savaient honnête sans compromissions, et entièrement désintéressé, ce qui n'est pas un moindre mérite lorsque la modicité des ressources contraint à accorder aux questions pécuniaires une importance qu'on eût préféré bannir de ses soucis.

Faut-il s'étonner alors que l'essai de candidature aux élections sénatoriales, où l'avaient entraîné en 1904 les roueries d'un Préfet en mal de combinaisons électorales se terminât par un échec, dont il eut la sagesse de ne garder aucune amertume et de sortir à jamais guéri du jeu de la politique?

Mais la valeur morale, la trempe d'un caractère d'élite ne se manifestent que rarement dans les luttes que le succès couronne. C'est aux heures sombres qu'on les peut reconnaître, quand s'abat sur un père l'épreuve cruelle et douloureuse de perdre un enfant

bien aimée, brutalement frappée au soir de Noël 1929, toute seule, loin des siens, au moment même où tous les espoirs d'une guérison prochaine redevenaient permis. On juge alors de la profondeur d'une foi ardente et de la force que procure un idéal élevé, permettant d'accepter, mortellement atteint, mais non abattu, un malheur aussi tragique. A. Desgrez en devait garder jusqu'à son dernier jour, farouchement dissimulée, la blessure béante, mais son effort n'en fut pas diminué : sa mission n'était pas terminée et il continua, le cœur meurtri, le front plus chargé, à faire tout son devoir avec simplicité.

\*  
\*\*

Une biographie est toujours un enseignement. Mais lorsque ceux dont on a mission de rappeler la vie et résumer l'œuvre ont tracé, comme Alexandre Desgrez, un sillon aussi rectiligne, mené une existence marquée par une telle continuité dans l'effort, une pareille persévérance dans la recherche du vrai et l'accomplissement du bien, cet enseignement devient la plus belle apologie pour l'édification d'une jeunesse, qu'il jugeait lui-même trop sceptique, sur l'efficacité de l'intelligence et de l'énergie.

Alexandre Desgrez naquit le 15 juillet 1863, à Bannes, en Haute-Marne. Bien que champenois par son père, c'est en Franche-Comté, à Cintrey, dans l'humble village natal de sa mère, à mi-chemin entre Langres et Vesoul, sur la partie descendante du plateau, au milieu de « ces gens à gaillarde fierté et à farouche résolution » que s'écoula toute sa première enfance studieuse. Entre son père, clerc de notaire de la petite bourgade, et le curé de la paroisse, qui l'initia au latin, il acquit rapidement toutes les notions élémentaires et fit preuve de capacités si remarquables qu'elles légitimaient les plus nobles et les plus louables ambitions. Aussi malgré la précarité de leurs ressources, ses parents n'hésitèrent-ils pas lorsqu'il eut atteint l'âge de 13 ans, à l'envoyer à Besançon, au Collège Saint-François-Xavier, établissement dirigé par les Eudistes, qui jouissait d'une grande réputation, par l'excellence de l'enseignement littéraire qu'on y donnait.

C'est là qu'après de très brillantes études, menées le plus vite possible pour rendre moins onéreux les sacrifices de sa famille, doublant les étapes, il se présente, dès la seconde au baccalauréat de rhétorique et le passe avec succès en juillet 1881.

Il commençait sa philosophie, lorsqu'il fut doublement frappé, dans ses affections et dans ses moyens même d'existence, par la perte brutale de son père. Un mois après il contractait une fièvre typhoïde sévère, qui le tint trois mois alité à l'hôpital de Vesoul, et dont la convalescence, longue et pénible, lui interdit pour cette année scolaire toute possibilité de travail et de succès.

Il avait dix-neuf ans ; sa mère qu'il chérissait et vénérât n'avait plus que lui pour soutien : sans hésiter il lui sacrifia ses rêves et ses aspirations, et, judicieusement guidé par un ami de sa famille,

le « bon docteur » Aillet, il entra en mars 1882 comme stagiaire payant à la pharmacie Pernot, au village voisin de Morey, à cinq kilomètres de Cintrey. C'était le déjeuner assuré, mais soixante francs par mois écornaient le pauvre budget de sa chère maman. Le jeune stagiaire ne s'entendait d'ailleurs pas très bien avec ce pharmacien, dont il garda un assez fâcheux souvenir, et quelques mois après, à l'occasion assez inattendue de la mort du prétendant au trône de France, Henri V, il se brouillait avec son « irrespectueux patron qui avait éclaté de rire tandis qu'Alexandre Desgrez lisait avec émotion le récit de la mort de son Roy ». Il fallut chercher ailleurs, plus loin, une place vacante à Jussey, chez M. Petit, à plus de quatre lieues de chez lui. Entre temps il apprit qu'un pharmacien des Pyrénées-Orientales offrait soixante francs par mois pour un emploi de secrétaire sachant correspondre en allemand. Il était prêt à ce lointain exil qui aurait assuré à sa mère ce modeste revenu, quand une épidémie de choléra dans le midi l'obligea à abandonner ce projet; mais, bienheureuse compensation, le pharmacien de Jussey lui faisait une offre égale pour s'assurer ses services jusqu'à la fin de son stage. Ce dernier validé au moment de commencer sa scolarité, en novembre 1884, il eut à prendre une des plus graves décisions de sa vie d'adolescent : continuerait-il ses études à l'École secondaire de Pharmacie de Besançon, comme le lui conseillaient son patron de stage et le notaire de Cintrey, et comme le désirait sa mère dans sa tendre affection, ou irait-il à l'École supérieure de Paris, qui exerçait sur lui comme sur tous les jeunes étudiants une si puissante attraction et où il caressait déjà « la noble ambition de s'élever par le travail ».

Une tante, religieuse à la Légion d'honneur, pouvait lui faciliter ce séjour, et il avait trouvé dans le docteur Aillet, dont il évoqua toujours le souvenir avec émotion et reconnaissance, et qu'il appelait « la providence de ses compatriotes », un allié et un appui. Sur son insistance, Paris est choisi et pendant une année, le jeune étudiant prend contact avec la capitale, mais aussi avec ses difficultés d'existence! Mal préparé, mal adapté à ses nouvelles études, entravé par la fermeture de la Faculté à la suite de chahuts, Desgrez échoue à l'internat et retourne assez découragé passer les vacances près de sa mère tout en travaillant à la Pharmacie Petit de Jussey. Il était bien près alors d'abandonner Paris pour Besançon, où un pharmacien lui proposait de le prendre au pair, comme élève suivant les cours. Mais il eut l'heureuse fortune d'être remarqué par M. Hild, le beau-frère de M. Petit, le doyen de la Faculté des lettres de Poitiers, qui le voyant traduire avec aisance quelque version latine du programme de la licence, lui proposa une bourse littéraire pour Poitiers. Desgrez ne voulut évidemment pas l'accepter, mais la flatteuse opinion de son beau-frère ne fut certainement pas étrangère à la libéralité de M. Petit, qui remit à son jeune stagiaire en fin de vacances le précieux viatique de 300 francs. Muni de ce pécule, Desgrez, pour la seconde fois, vait tenter sa chance à Paris. Par l'intermédiaire d'un de ses amis, Poulard (d'Angers), il entre en relation à l'École avec un camarade angevin, Charles Chuche, qui l'héberge dans sa chambrette à

Bichat, lui évitant ainsi tous frais de logement, et lui procure bientôt un remplacement d'interne dans le service du Professeur Bouchard.

De cette première rencontre, de la confiante estime, que par son assiduité, par sa maturité peut-être, certainement aussi par sa forte culture littéraire, l'élève sut susciter chez son nouveau Maître qui était un peu son compatriote, date le début d'une longue et fructueuse collaboration, qui devait orienter toute la vie et toute l'œuvre scientifique d'Alexandre Desgrez.

C'est chez Bouchard, cette même année, à l'hôpital Lariboisière, qu'il rencontrera successivement comme internes en médecine, Gilbert, puis Fernand Widal, auquel le liera une amitié qu'aucune épreuve ne viendra plus troubler. Il retrouve à la salle de garde, ses camarades Poulard et Chucho, et fait la connaissance de Rogier, Choay, Desvignes, Rochard qui resteront ses amis.

Il sait mettre à profit les ressources hospitalières pour préparer, cette fois-ci avec plus de méthode et de fruit, le redoutable concours de l'Internat qu'il affronte en 1887. Nommé dans les premiers, il peut choisir le service de l'hôpital Bichat, où l'attirait la présence comme pharmacien en chef, de son conférencier d'internat, Auguste Béhal.

On ne pouvait alors avoir meilleur guide que ce jeune savant, doué d'un allant incomparable, d'une énergie peu commune et qui communiquait son enthousiasme pour les théories nouvelles à tous les chercheurs, groupés autour de lui et reconnaissant déjà son ascendant et sa maîtrise.

C'est auprès de lui que Desgrez s'initiera à la chimie moderne, apprendra à jongler avec les formules développées que permet la notation atomique toute récente, et fera ses débuts dans la recherche expérimentale. Lorsque, envisageant toute l'œuvre achevée, le biographe en dissèque chaque étape, il serait tenté de méconnaître la part qu'occupe chaque moellon dans l'ensemble du monument qu'il analyse. Si la partie essentiellement organicienne ne tient qu'une place réduite dans les travaux du Professeur Desgrez, la formation chimique qu'il dut à son Maître A. Béhal sera à la base de tous ses travaux de biochimie médicale et lui conférera cette solidité, cette rigueur qui les rendront indépendants de toutes les interprétations mouvantes et de toutes les théories éphémères.

Le pied à l'étrier, A. Desgrez pourra enfin donner libre cours à ses aspirations, et entrevoir au delà d'un labeur acharné, à travers les difficultés matérielles les plus dures, la réalisation de son rêve : consacrer sa vie à la recherche scientifique, « qu'il aimait pour elle seule, et non pour les profits ou les honneurs auxquels elle conduit ». Mais il a encore un retard à combler ; il lui faut compléter le baccalauréat ès-lettres, par le baccalauréat ès-sciences complet. Il le prépare le soir dans sa chambre de garde, son unique domicile, qu'avec délicatesse tous ses camarades d'internat lui ont laissée ; il se perfectionne en mathématiques, grâce aux leçons que veut bien lui donner un professeur du Lycée Saint-Louis, M. Godard et passe sans difficultés cet examen en avril 1889. En même temps



qu'il poursuit son internat à l'hôpital du Midi où Béhal l'avait précédé de quelques mois, il prend ses premières inscriptions en Sorbonne, et, admissible dès juillet, il obtient en octobre 1890, le grade de licencié ès-sciences.

C'est le « Sésame ouvre-toi » du laboratoire de recherches, que Béhal, qui vient de parvenir à l'agrégation de l'Ecole de Pharmacie, a aménagé dans son service du Midi. Avant de faire œuvre originale, le Maître a en effet exigé de son élève qu'il ait acquis à côté « de la souplesse de pensée et du jugement que développent les études littéraires, l'esprit de rigueur et d'exactitude que seule peut donner la culture scientifique » (1). Il sait aussi que cette sanction universitaire lui permettra plus tard de briguer le doctorat et l'agrégation.

À l'hôpital du Midi plus tard dénommé hôpital Ricord, où il passera la plus grande partie de son internat, Alexandre Desgrez se lie de l'amitié la plus vive avec Charles Moureu, son aîné de quelques mois, alors à l'aube d'une des plus belles ascensions que l'on puisse admirer dans une carrière universitaire (2). Les promotions successives l'y mettront également en contact avec Fiquet, Camille Lefèvre, Frémont, Richaud, Blaise, Valeur, Emile Vincent et Tiffeneau.

L'année 1891 lui apporte deux grandes joies : il entre, grâce à la recommandation de Béhal dans le laboratoire de Friedel, à la mémoire de qui il restera toujours respectueusement fidèle. et il emporte de haute lutte la Médaille d'Or de l'Internat. Il s'en était fallu de peu qu'elle lui échappât, et ce n'est qu'à la dernière épreuve, aimait-il à le rappeler, que la reconnaissance d'un figuier, appelé on ne sait vraiment pourquoi « arbre à papier » par son concurrent C. Lefèvre, lui valut la gloire et ... la fortune. Car 3.000 francs l'accompagnaient.

Leur utilisation était fixée depuis un an ; son ami Moureu, lauréat pour 1890 de cette même récompense, l'attendait pour faire de compagnie un voyage d'études et d'agrément en Allemagne. Seul A. Desgrez parlait l'allemand, Moureu n'ayant appris que l'anglais, et ils se remémoraient toujours avec joie les épisodes héroïcomiques qui jalonnèrent cette équipée de vacances ; les leçons d'allemand que Desgrez donnait dans le train à son compagnon de voyage, en utilisant la Chimie de Richter comme anthologie, l'ignorance linguistique de Moureu s'exclamant devant le cours d'eau, baptisé Donau (3) « qu'est ce que c'est que ça », leur visite à von Bayer à Munich, leur randonnée à Berchtesgaden où ils rencontraient Emil Fischer, le speech improvisé à Bunsen, à Heidelberg.

C'est en cette même année que Desgrez obtient la dispense des quatre premières inscriptions de Médecine, grâce à son titre de

(1) Notice nécrologique de Charles BOUGHARD, par A. DESGREZ et la *Revue Scientifique*, n° 19, 1920.

(2) Charles MOUREU, par A. DESGREZ. — *La Revue Scientifique*, 23 novembre 1929.

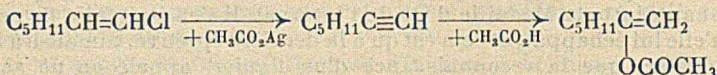
(3) Danube en allemand.

licencié ès sciences physiques. Il peut alors réaliser le désir, si longtemps caressé, d'entreprendre des études médicales, dont, depuis son passage dans le service de Bouchard, l'attrait s'amplifiait pour lui d'année en année.

Enfin l'an 1891 devait voir la publication de son premier travail scientifique sous l'égide de Béhal! Un mémoire au *Bulletin de la Société Chimique* (3), 7, 401, sur la formation de dérivés organiques, dans lesquels le soufre se comporte comme élément quadrivalent, résume en effet un certain nombre d'essais infructueux de préparation de SO, au cours desquels les auteurs obtinrent de l'oxyde de diphénylsulfine, en faisant agir, en présence de benzène, différents métaux sur le chlorure de thionyle.

Mais un autre sujet, d'un intérêt plus général, occupait déjà le jeune organicien. A. Béhal avait vu que le chloro-1-héptène-1 traité par l'acétate d'argent ne conduisait pas à l'hépatanal, mais à l'hépatanone-2. La recherche du mécanisme probable de cette réaction anormale fut le premier problème chimique que le Maître confia à son nouvel élève.

Desgrez pensa aussitôt que cette transformation s'expliquerait aisément si l'on admettait que l'acétate d'argent donnait dans un premier temps, en agissant comme un alcali, un carbure acétylénique, sur lequel l'acide acétique libéré se fixerait secondairement :



Une saponification de cet éthanoate d'heptényle devait conduire à l'heptérol-2, forme énolique de l'heptanone-2.

Ces considérations théoriques incitèrent Desgrez à essayer l'action de l'acide acétique sur toute une série de carbures acétyléniques. En opérant vers 280° il constate effectivement une condensation et obtient, par action de l'eau sur le produit de la réaction, les cétones correspondantes.

A. Béhal et A. Desgrez poursuivirent ces recherches en essayant de fixer directement l'acide acétique sur les carbures éthyliques.

La combinaison s'opère très facilement vers 300° et le radical acide se fixe, comme les restes sulfuriques, en donnant des esters d'alcool secondaire ou tertiaire, sauf dans le cas de l'éthylène.

L'heptène fournit ainsi l'acétate d'heptyle et l'alcool allylique, la diacétine du propylglycol.

Ces travaux ont familiarisé déjà l'élève aux techniques organiques, et lorsqu'il entre, en 1891, dans le laboratoire de Friedel, à la Sorbonne, il est suffisamment rompu aux méthodes si fécondes de synthèses et d'analyses, que l'adoption de la nouvelle théorie atomique multiplie.

En ces temps héroïques de la chimie organique, où sous l'impulsion de Maîtres, comme Wurtz, Friedel, Berthelot, Béhal la nature semblait se plier aux fantaisies les plus folles des organiciens, Desgrez est également prêt à récolter rapidement sa moisson de

synthèses et à doter la chimie de méthodes générales nouvelles de préparation de fonctions.

Tout à tour, il élabore un procédé permettant de transformer en cétones les carbure acétyléniques, par fixation directe des éléments de l'eau entre 300 et 325°, établit une nouvelle technique de synthèse des nitriles aromatiques, par action du cyanogène sur les carbures benzéniques, en application de la méthode au chlorure d'aluminium de Friedel et Crafts, et présente comme thèse de doctorat ès sciences l'ensemble de ses recherches sur l'hydratation directe des carbures acétyléniques, et en particulier la mise au point d'une série de manipulation ayant permis d'améliorer les rendements en dérivés carbonyliques. C'est ainsi que la substitution de l'acide acétylène-carbonique ou allylène-carbonique, à l'acétylène ou à l'allylène gazeux, le plus souvent impurs, lui permet d'obtenir la paraldéhyde et l'acétone ordinaire, avec un excellent rendement et dans un grand état de pureté.

Mais en même temps qu'il fournissait au laboratoire ce laborieux effort, alors que, pour arrondir un bien maigre pécule, dont la plus grande partie lui permettait de faire vivre sa mère au village, il acceptait un poste de professeur de physique et de chimie à l'Association polytechnique, tout en remplissant ses absorbantes fonctions d'interne (4), A. Desgrez menait de front ses études médicales qui allaient le replacer dans l'orbe de Bouchard, à l'apogée de sa gloire et de son rayonnement.

L'année même de la soutenance de sa thèse de sciences, il entre dans le laboratoire du Maître, pour y préparer une thèse de doctorat en médecine. Guidé par le chef du laboratoire, M. Charrin, il y étudie les modifications produites sur la nutrition générale du lapin par trois sérums différents, le sérum d'ascite, celui de pleurésie, et le sérum antidiphthérique de Behring. Les phénomènes de dénutrition marquée que provoque le moindre excès de sérum injecté révèlent l'intérêt de ne jamais dépasser la dose de 1,25 cm<sup>3</sup> par kilogramme d'animal et Desgrez fut ainsi le premier à attirer l'attention sur la nécessité d'apporter dans l'emploi du sérum antidiphthérique la plus stricte prudence.

Il soutient cette thèse le 24 juillet sous la présidence d'Armand Gautier, qui lui promet pour la rentrée scolaire prochaine une place d'assistant aux Travaux pratiques de chimie.

Ancien interne en pharmacie (5), médaille d'or, docteur en médecine, docteur ès sciences, assistant à la Faculté de Médecine, et bientôt chef de laboratoire du Service de Bouchard, A. Desgrez a atteint brillamment les buts qu'il s'était assignés; mais ils ne

(4) Prolongées par la cinquième année de Médaille d'or, et en 1893 par un remplacement d'internat de son camarade Blaise, qui accomplissait alors son volontariat.

(5) Faute de quelques billets de cent francs pour s'inscrire lors du dernier examen de pharmacie, celui des synthèses, qui n'était qu'une coûteuse formalité, DESGREZ ne termina pas ses études pharmaceutiques... Ses confrères cependant, le nommèrent plus tard membre associé de la Société de Pharmacie de Paris.

seront pour lui qu'un point de départ, un simple moyen de travail, une base à une ascension nouvelle.

Pendant cette modeste sécurité que lui procurent ses fonctions universitaires rend possible la création d'un foyer et lui permet d'associer à sa vie la compagne la plus dévouée, M<sup>lle</sup> Laure Bel, son amie d'enfance, avec qui il gravit, pas à pas, le chemin des bonnes et des mauvaises heures, et qui, jusqu'à son dernier jour, lui prodigua la tendresse la plus vigilante et les soins les plus attentifs.

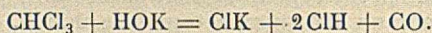
Chez Bouchard, Desgrez fait partie d'une pléiade de jeunes savants avec lesquels il nouera de solides liens d'amitié, et ébauchera souvent une collaboration plus active.

Pendant les trois années qui le séparent du concours d'Agrégation, bien que jeune marié, et bientôt père de famille, Desgrez fournit un des plus gros efforts de sa carrière : il accumule les recherches, met au point les techniques analytiques rigoureuses qui lui permettront, en s'inspirant des idées directrices de l'enseignement de Bouchard, d'en dégager les réalités expérimentales, qui survivront seules aux théories bientôt tombées dans l'oubli.

Cette anecdote, qu'il se plaisait à conter à ses élèves, n'en est-elle pas un bel exemple ? Un samedi soir, en le quittant, Bouchard lui avait demandé de préparer pour son prochain cours de mardi une expérience qui devait illustrer sa théorie sur les « propriétés réductrices de la Vie ».

Il fallait à cet effet mettre en contact des cellules vivantes de levure de bière avec de l'eau chloroformée alcalinisée par de la potasse et montrer le dégagement d'un gaz inflammable.

Desgrez passa son dimanche au laboratoire à étudier cette curieuse réaction : il constata, en effet, un dégagement d'oxyde de carbone, mais auquel la vie de la levure, les « propriétés réductrices de la Vie », et même la levure en général étaient bien étrangères. Car cette dernière n'intervenait qu'à titre de catalyseur banal, que le chlorure de calcium, l'oxyde de manganèse, un courant de gaz inerte où des copeaux de sapin remplaçaient avantageusement. La réaction s'opère uniquement entre le chloroforme et la potasse, à froid et peut s'écrire :



Le chloral donne lieu également à un rapide dégagement d'oxyde de carbone.

Cette production très caractéristique d'oxyde de carbone est susceptible, comme le montra de suite Desgrez, d'être mise à profit pour des recherches toxicologiques. Avec M. Nicloux, quelques mois après il décèle la présence normale de traces d'oxyde de carbone, dans le sang de l'homme, et prouve que l'anesthésie chloroformique s'accompagne d'une oxycarbonémie plus marquée, certainement due à la décomposition du chloroforme dans les milieux basiques de l'organisme.

Avec Charrin, il cherche une preuve des conceptions de Bouchard sur l'immunité, considérée comme le résultat d'une modification de

la vie de la cellule, dans la diminution d'urée éliminée par des lapins vaccinés contre le bacille pyocyanique traduisant ainsi le ralentissement des échanges nutritifs, et dans une autre expérience, étudiée l'effet des injections de sérums physiologiques, sur l'activité de la nutrition, d'abord chez des lapins, puis chez l'homme.

Il s'intéresse déjà, d'autre part, à des problèmes d'hydrologie médicale auxquels vingt ans plus tard il consacra la plus grande part de son activité, et publie, en collaboration avec Bouchard, une étude sur la composition des gaz qui se dégagent des eaux minérales de Bagnoles-de-l'Orne, où il décele 4,5 0/0 d'argon et des traces d'hélium.

Nommé agrégé de la Faculté de Médecine de Paris en 1898, dans la section des Sciences Physiques, c'est avec une autorité accrue qu'il continuera jusqu'en 1908, époque à laquelle Armand Gautier lui confie le poste de Chef des travaux Pratiques de Chimie Médicale, ses fonctions de Chef du laboratoire de Pathologie et Thérapeutiques générales, au milieu de l'équipe brillante qui entoure Bouchard, et parmi lesquels, pour ne citer que ses futurs collègues à la Faculté, nous nommerons Balthazard, Claude, Roger, etc.

Pour situer dans son cadre le début de l'œuvre biochimique du Professeur Desgrez, il faut se replacer à la fin du siècle dernier, au stade de la chimie physiologique où le mystère du métabolisme cellulaire restait entier, où l'être vivant — ce complexe inconnu soumis aux énigmatiques forces vitales — réalisait un ensemble de transformations dont on n'apercevait encore que l'état initial et l'état final, où les fenêtres ouvertes sur les mécanismes des processus chimiques de l'organisme étaient bien rares. Époque où les bilans semblaient seuls accessibles à l'investigation méthodique, où à défaut de méthodes de dosages spécifiques et précis, on se contentait le plus souvent de procédés dits cliniques ou de la détermination « d'indices » et où, en dehors des ingesta et des excréta, tout n'était que sujets à hypothèses ou à théorie!

L'étude de l'élimination urinaire centrait alors l'activité de tous les laboratoires de chimie médicale. C'est naturellement vers elle qu'Alexandre Desgrez tout d'abord se tourna: il y était d'autant plus porté que Bouchard orientait vers elle l'attention des cliniciens.

Pour Bouchard, l'organisme est avant tout une machine thermique, puisant l'énergie dans la combustion de sa propre substance, qu'alimente une nourriture carbonée et azotée, et que combure l'oxygène respiré. Le fonctionnement idéal d'un pareil mécanisme est évidemment l'oxydation ultime du carbone alimentaire en  $\text{CO}_2$ , celle de l'hydrogène en eau, et celle de l'azote de l'albumine en urée. Tout trouble dans ce métabolisme traduira une diminution, un ralentissement dans les oxydations, qu'on pourra dépister dans les produits d'élimination urinaire. De là la recherche et l'étude des coefficients urologiques destinés à étayer, par l'expérimentation et par la rigueur des résultats analytiques, la conception du Maître. « Je dis souvent, écrivait lord Kelvin, que si l'on ne peut mesurer ce dont on parle et l'exprimer par un nombre, nos connaissances sont d'une pauvre espèce et bien peu satisfaisantes »!

Ce sont ces *nombres* qu'Alexandre Desgrez déterminera systématiquement dans les états pathologiques les plus divers et notamment au cours de ces grandes dyscrasies « par ralentissement de la nutrition ».

Il s'attachera plus spécialement au rapport du carbone total à l'azote totale de l'urine, qui doit refléter la qualité du fonctionnement hépatique au cours de la désassimilation des complexes carbonés des protéines. N'est-il pas de démonstration évidente que ce rapport étant de 3,14 pour l'albumine du muscle et de 0,428 pour l'urée, plus la dégradation de la matière protéique sera « parfaite », plus le rapport  $\frac{C_T}{N_T}$  dans l'urine devra se rapprocher de la valeur inférieure. En fait la présence constante dans l'urine d'autres composés carbonés, azotés ou non, élève normalement ce minimum vers 0,66-0,74. Au-delà l'augmentation de ce rapport devient l'indice d'une dysrégulation.

Chez les diabétiques, il faut, bien entendu, tenir compte de la présence de glucose et de composés cétoènes et défalquer du numérateur le carbone contenu dans ces composés, dosés par ailleurs, A. Desgrez étudia longuement les variations de ce rapport, ainsi que celles du rapport réduit encore, tant au numérateur qu'au dénominateur, de la part afférent à l'urée  $\frac{C_T - (C_{GI} + C_U)}{N_T - N_U}$ .

C'est en vue de toutes ces investigations qu'il mit au point la première méthode pratique de dosage du carbone dans les milieux biologiques par oxydation sulfochromiques et imagina le dispositif devenu classique. Tous les biochimistes connaissent et utilisent actuellement cette technique, que les travaux ultérieurs de Lambing, Polonovski, Cordebar, M. Nicloux, ont perfectionnée ou aménagée aux besoins nouveaux de la microanalyse, sans en altérer le principe même.

Plus tard il indiquera avec Feuillé un appareil et un mode opératoire commodes pour appliquer à l'urine le procédé de Bouchard de dosage de l'urée par le réactif de Millon. Il en étend l'application au sang, avec R. Moog, et préconise l'emploi d'acide nitrique et de nitrate mercurique en proportions convenables pour précipiter les matières protéiques.

A la suite de plus d'un millier d'analyses, il détermine avec Aygnac les valeurs moyennes, au cours de différents régimes, de six coefficients urologiques, concernant l'azote uréique l'azote total, l'acide urique et l'urée, l'acide phosphorique, le soufre total, le soufre oxydé et le soufre conjugué, ainsi que la molécule élaborée moyenne, notion que Bouchard et Balthazard ont introduit en urologie. Ces résultats ont pris place depuis dans tous les traités d'analyse d'urine.

Il orienta ses recherches, pendant plusieurs années sur l'influence exercée par les dérivés organiques du phosphore sur la nutrition normale. Il établit que les lécithines amènent une amélioration des coefficients urologiques et un accroissement de poids des animaux, portant spécialement sur le squelette et le tissu nerveux, et que les nucléines de la levure, ou l'acide nucléinique qui en dérive, se

comportent de même, provoquant dans l'organisme animal une rétention de phosphore et d'azote.

Cherchant quelle était la part commune à ces deux groupes d'aliments azotophosphorés, responsable de cette action utile, Desgrez fut conduit à étudier la fraction basique de ces complexes : il détermina successivement les effets pharmacodynamiques de la choline, de la triméthylamine, puis de la guanine. Il put ainsi se convaincre du pouvoir excitosécréteur de la choline sur les sécrétions salivaire, pancréatique, biliaire et rénale, et attribua cette action au groupement triméthylamine de cet aminoalcool.

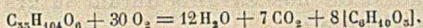
Il reconnut aussi le pouvoir hypotenseur de la choline et de la guanine et l'antagonisme de cette dernière avec l'adrénaline (Degrez et C. Dorléans).

Avec P. Regnier et R. Moog il démontra que l'action de la triméthylamine porte aussi sur les glandes endocrines et sur le métabolisme intermédiaire, qu'elle provoque une épargne de la matière protéique et un accroissement de la destruction des corps gras. Ces recherches sont une des premières révélant que les bases organiques formées dans nos tissus ne sont pas seulement des déchets, des « ptomaines ou leucomaines, qu'il importe d'éliminer ou de détruire au plus vite, mais des métabolites hormonaux exerçant au passage une influence favorable sur les sécrétions externes ou internes. Il devait plus tard reprendre l'action des amines.  $[\text{CH}_3\text{NH}_2, (\text{CH}_3)_2(\text{NH}), (\text{CH}_3)_3\text{N}]$  et de leurs chlorhydrates sur l'activité de l'amylase pancréatique.

Par une expérience cruciale, il démontre la justesse des vues de Bouchard sur la transformation *in vivo* des graisses en dérivés glucidiques. Déjà la simple augmentation de poids de sujets ou d'animaux, laissés à jeun, après un repas riche en lipides, en était, un sérieux argument, car elle semblait bien devoir être due à la fixation d'oxygène sur des maillons hydrocarbonés, notamment sur des groupes  $\text{CH}_2$  d'acides gras, transformés ainsi en chaînons  $-\text{CHOH}-$  de glucose ou de glycogène (\*). Pour en donner une preuve biochimique, Desgrez nourrit pendant 72 heures, à l'aide uniquement de graisses, des chiens dont la teneur du foie en glycogène avait été abaissée préalablement par une inanition complète de 66,3 gr. à 2,54 gr. et dont le glycogène musculaire était descendu au taux de 2,29 gr. 0/00. Il vit le taux de glycogène doubler dans les muscles, alors que le glycogène hépatique continuait à baisser jusqu'à 1,67 gr. : ce qui l'amena à conclure à la transformation facile des graisses en glycogène musculaire, sans participation du glycogène hépatique.

Etendant ses travaux relatifs aux échanges nutritifs sur le terrain pathologique, Desgrez poursuivit pendant plusieurs années des recherches au cours des dermatoses les plus diverses, ainsi que dans des cas de dyscrasie acide expérimentale.

(\*) Suivant l'équation classique de CHAUVÉAU-BOUCHARD.



(\*) On voit que l'apport de 30  $\text{O}_2$ , soit 969 gr., n'est pas compensée par le départ de 7  $\text{CO}_2$ , qui n'équivaut qu'à 308 gr.

Dans un ordre d'idées tout différent, il faisait connaître, avec M. Balthazard, une méthode très pratique de régénération de l'air confiné, basée sur la décomposition à froid du bioxyde de sodium par l'eau. Cette réaction, très simple,  $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{O}$ , fournit de l'oxygène tout en produisant la soude destinée à fixer l'acide carbonique. Le bioxyde de sodium se comporte en outre comme un oxydant énergique capable de détruire les substances volatiles et toxiques éliminées en vase clos par les organismes. Desgrez et Balthazard faisaient construire un appareil basé sur ce principe, permettant à l'homme de pénétrer sans danger dans les milieux toxiques. Comme il n'arrive que trop souvent hélas, ce dispositif fut reproduit et breveté par d'autres en Angleterre et revint même en France, pour être présenté dix ans plus tard sous le nom de Charpentier à l'Académie des Sciences !

Tout un ensemble de travaux touchant aux relations existant entre la constitution, la grandeur moléculaire des corps et leur pouvoir toxique, en particulier pour les composés dits acétoniques (acétone, acide acétylacétique, acide *p*-hydroxybutyrique), dont il démontrait sur le cobaye la double toxicité de la fonction acide et du radical propre, et pour une série de nitriles, comprenant comme têtes de file, le cyanacétylène et le sous-azoture de carbone, d'amides, d'acides aminés et d'alcaloïdes, complétaient le bagage biochimique, qui valut à A. Desgrez d'être, sans discussion, appelé par ses collègues à succéder en 1912 à Armand Gautier dans la chaire de Jean-Baptiste Dumas et de Wurtz.

Maître à son tour du Service de Chimie Médicale, le nouveau titulaire allait faire bénéficier la biochimie française d'un nouvel essor, lorsque la guerre interrompit en pleine réorganisation l'aménagement qu'il comptait donner à sa chaire.

Dégagé, par son âge, de toute obligation militaire, il se met immédiatement et tout entier au service de la Défense nationale : son laboratoire, où il groupe autour de lui d'excellents collaborateurs, ses collègues Guillemard, dont la fin prématurée fut vivement ressentie par tous ses amis, et Labat, Hemmerdinger, Savès, etc. devient un centre actif de recherches sur la protection contre les gaz toxiques. Une partie seulement des résultats acquis a pu être publiée, notamment ceux qui ont trait à la détection de l'oxyde de carbone et à sa fixation, ainsi qu'au dispositif destiné à la protection contre ce gaz ou contre l'ypérite, mais tous ceux que l'intérêt du pays obligea à demeurer secrets, les nombreuses enquêtes, suivies d'importants rapports, qu'il eût à faire comme membre de la Commission d'Études Chimiques de guerre, son influence personnelle qu'il n'hésitait pas à jeter dans la balance pour faire triompher le point de vue qu'il considérait comme le plus juste, une responsabilité qu'il ne refusait jamais d'engager, contribuèrent autant que les expériences multipliées dans la chambre d'intoxication montée dans le service, à assurer ce « miracle du laboratoire » qui fit aussi de nos savants durant la grande guerre les « artisans de la victoire ».

La paix retrouvée, Desgrez ne se cantonne pas dans la direction de son service de Faculté, où il est intelligemment secondé par



ses collaborateurs et ses élèves. Son patriotisme éclairé le pousse à consacrer toutes ses forces vives à l'organisation et au développement d'une de nos plus grandes richesses nationales : notre magnifique joyau de stations climatiques et hydrologiques. Il n'aura de cesse que l'Institut d'hydrologie et de climatologie, à la création duquel il avait apporté déjà tout son concours avec son ami Moureu, ses collègues d'Arsonval et Robin et M. le sénateur Astier, ne soit suffisamment doté, et que des chaires d'hydrologie médicale ne soient fondées dans toutes nos Faculté de Médecine. Lui même eût à diriger un des cinq services de cet Institut, dont il assumait en outre de 1921 à 1936 le Secrétariat général. Jusqu'à sa mort il animera ce laboratoire de biologie appliquée à l'hydrologie, auquel s'adjoint peu après un laboratoire d'hydrologie médicale, qu'il fit confier à son collaborateur et ami, le Professeur Rathery. Il fait créer en 1923, les Annales de l'Institut d'hydrologie et de climatologie, où paraîtront la plupart de ses travaux consacrés à l'étude de la composition de nos eaux minérales, de leur conservation et surtout du mécanisme biochimique de leur action. Cette partie de son œuvre se prête mal à un résumé succinct et nous ne chercherons ici qu'à en dégager l'essentiel.

Après avoir déterminé le  $p_H$  urinaire variable suivant les sujets, suivant leur régime alimentaire et leur dépense énergétique, Desgrez et Bierry montrent, en utilisant comme test l'épreuve d'ingestion d'eau de Vichy Hôpital, l'existence d'un point critique, pour lequel l'acidité apparente égale l'acidité phosphatique et est très proche de l'acidité calculée, ce qui permet de classer les sujets suivant que leurs urines ont un  $p_H$  inférieur, égal ou supérieur à 6. On peut ainsi dépister les états d'acidose, déterminer la dose-seuil dans le traitement thermal, suivre les effets de ces eaux sur l'équilibre acidobasique de l'organisme et fixer pour chaque sujet la quantité d'eau minérale appropriée.

En comparant les résultats d'analyse d'alcalinité de titration, de  $SH_2$  et de  $CO_2$  avec les déterminations de  $p_H$ , il établit, avec H. Bierry et L. Lescœur, qu'on peut différencier par leur  $p_H$  élevé les eaux sulfureuses du type Luchon, Cauteret, de celle des Alpes (Challes, Allevard, Uriage) à  $p_H$  voisin de la neutralité, et constate que ces données se superposent à celles de l'analyse chimique, en particulier au rapport 
$$\frac{\text{alcalinité}}{S^{--} + CO_3^{--}}$$
.

L'étude systématique de la vitesse de diffusion de  $SH_2$  peut, dans certaines conditions, qu'il précise avec L. Lescœur et M<sup>lle</sup> S. Manjean, servir à caractériser dans les eaux sulfureuses la proportion de  $SH_2$  libre et de sulfhydrates, le  $p_H$  intervenant évidemment dans la vitesse de diffusion.

D'une ardeur au travail que rien n'a jamais pu diminuer, A. Desgrez sacrifia même les quelques courtes semaines de vacances qu'il s'accordait en été dans sa chère maison de Cintrey, afin de mieux poursuivre dans les stations, au griffon, ses recherches d'hydrologie clinique, dont il pressent toute l'importance. Seules en effet les données que l'on peut acquérir sur le métabolisme intermédiaire, grâce à l'étude des coefficients urinaires et du bilan

de l'organisme pendant la cure, peuvent assurer une direction éclairée d'un traitement hydrominéral et une connaissance vraiment scientifique des résultats obtenus.

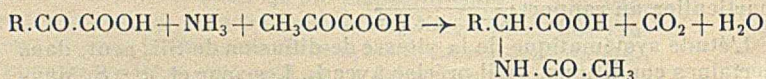
A Vichy comme à Vittel, il constate durant la cure la diminution régulière du rapport  $\frac{N_{\text{formol}}}{N_{\text{hypobromite}}}$  (correspondant à une amélioration du fonctionnement uréogénique du foie, l'augmentation précoce du rapport  $\frac{C_T}{N_T}$ , par hypercarbonurie organique, en relation avec la « crise thermale », ou la diminution du rapport  $\frac{S_{\text{neutre}}}{S_T}$  traduisant une stimulation des processus d'oxydation.

La cure d'Evian révèle également à A. Desgrez, F. Rathery et A. Giberton un « état réactionnel » spécial, se traduisant par de la polyurie, l'augmentation des éliminations, en particulier celle de l'urée et la diminution de la molécule élaborée moyenne.

Par ailleurs il poursuit l'étude des grands problèmes de la nutrition, et, dès la fin de la guerre, reprend toute une série de travaux sur les limites entre lesquelles peuvent varier les différentes espèces alimentaires pour se suppléer entre elles, sans provoquer particulièrement des phénomènes d'acidose.

En prenant comme base de ses expériences l'indispensable notion de bilan azoté, Desgrez recherche d'abord sur le rat ces limites à l'isodynamie des principes nutritifs. Il constate que l'équilibre azoté peut être assuré par des proportions déterminées de trois groupes d'aliments, mais que le minimum de chacun d'eux est conditionné par la structure chimique et le rapport des deux autres, enfin, qu'un minimum de glucides est indispensable au maintien de l'équilibre azoté et que le minimum d'azote protéique ne se trouve atteint que lorsqu'on élève fortement le pourcentage « d'hydrates de carbone ».

Le mécanisme de cette action d'épargne des glucides sur les protides n'est pas encore complètement élucidé : peut-être faut-il le chercher dans l'intervention d'une acétylation aux dépens de l'acide pyruvique au cours de la synthèse *in vivo* des acides aminés, d'après Knoop et du Vigneaud, selon le schéma :



ou dans le rôle des acides  $\alpha$ -cétoniques dans les transaminations?

Il étudie ensuite l'influence de la suppression d'un des éléments de la ration, ou d'un apport vitaminique, et établit que les besoins en vitamines varient eux aussi, non seulement avec les espèces alimentaires, mais avec les proportions de celles-ci dans la ration totale, et même qu'une parfaite harmonie de cette dernière peut maintenir longtemps en équilibre azoté un animal en avitaminose.

Une notion fondamentale et nouvelle se dégage de l'ensemble de ces recherches : celle de la nécessité d'un équilibre entre les divers

constituants alimentaires pour que l'animal puisse tirer un parti convenable des matériaux apportés.

Jusqu'alors l'attention des physiologistes était plutôt attirée sur l'apport quantitatif énergétique ou sur celui, qualitatif, des minima indispensables. On savait depuis longtemps qu'un minimum azoté était nécessaire à l'entretien de la vie, et même, après Rubner, Osborne et Mendel, que ce minimum physiologique ne peut être emprunté à toute substance protéique. On n'ignorait pas l'existence d'acides aminés indispensables, que les recherches de Rose devaient fixer à dix, tout au moins pour le jeune rat, ainsi que le fait que le besoin alimentaire restant ne pouvait être couvert indifféremment par les graisses ou les glucides, mais par un mélange convenable de ces deux groupes de substances. A. Desgrez montra en outre, un des premiers, que la proportion indispensable d'aliments de chaque groupe n'est pas indépendante de celle des deux autres et que les minima sont mobiles et liés entre eux (A. Desgrez et H. Bierry).

Avant que l'étude du métabolisme intermédiaire ait pu passer du plan de la chimie physiologique à celui de la biochimie cellulaire grâce aux microméthodes et aux techniques toute modernes, Desgrez avait observé que la dégradation des protéines et le catabolisme des glucides et des lipides constituaient un ensemble de phénomènes simultanés, et que cette interpénétration des métabolismes intermédiaires en faisait, dans un processus ordonné, des systèmes liés et ajustés.

La suppression ou l'apport excessif d'un des aliments de la ration peut donc amener un trouble de la nutrition tout entière, autant qu'une perturbation portant sur l'un des maillons de la chaîne de ces réactions qui se conditionnent mutuellement.

Ces considérations trouvèrent leur champ d'application le plus immédiat dans l'établissement du régime des diabétiques, et ce problème a longtemps retenu l'attention de Desgrez et de Rathery.

On sait que le manque de glucides dans le régime entraîne rapidement chez tout sujet normal l'apparition dans les urines d'acétone et de composés dits acétoniques, les acides acétylacétique et  $\beta$ -hydroxybutyrique.

Il était classique d'admettre que l'acide  $\beta$ -hydroxybutyrique, qui engendre l'acide acétylacétique par oxydation, puis l'acétone, par décarboxylation de ce dernier, dérivait uniquement des acides gras ou de certains acides aminés, et qu'au contraire des substances anticétogènes ayant leur source dans les dérivés des glucides ou dans d'autres aminoacides étaient nécessaires au catabolisme des composés cétogènes.

D'où la nécessité d'un certain équilibre entre ces éléments dans une ration alimentaire. Des théories biochimiques rendaient alors compte de cette interdépendance dans le métabolisme. A dire vrai ces conceptions ne sont plus regardées aujourd'hui comme suffisamment étayées par l'expérimentation, et on est obligé, d'une part, d'admettre, que l'acide acétylacétique peut avoir aussi une origine glucidique, par condensation aldolique de l'acétaldéhyde et oxydation intramoléculaire et, d'autre part, on n'écarte plus l'hypo-

thèse que les composés acétoniques s'accumulent anormalement dans le sang et l'urine, non parce que « les lipides brûlent au feu des glucides », mais peut-être aussi par ce que l'organisme consomme trop de lipides « qui doivent alimenter un foyer qui s'éteindrait faute de combustion des glucides ».

Quoiqu'il en soit, le diabétique se trouve en fait en « jeûne glucidique ».

Pour y remédier, Desgrez pose, dès 1921, avec H. Bierry et F. RATHERY, le principe des régimes équilibrés : protides, glucides et lipides doivent figurer en proportion telle que tout en satisfaisant aux équilibres azotés et cétoniques, la ration apporte un nombre convenable de calories. On prendra en pratique pour guide la limite de tolérance du sujet à l'assimilation des aliments sucrés ainsi que le seuil d'apparition des corps cétoniques urinaires.

Pour ce qui regarde l'action de l'acidose sur la nutrition du diabétique. Desgrez et Adler apportent ce fait intéressant que la dyscrasie acide expérimentale diminue le pouvoir de synthèse de l'acide hippurique par l'organisme et altère fortement les échanges nutritifs.

Ammoniurie, acidose, acidité urinaire, élimination d'acides acétylacétique et  $\beta$ -hydroxybutyrique, ont longtemps été liés les uns aux autres dans une vue étroitement entachée de finalisme. On était même enclin à penser que l'ingestion d'alcalins entraînait la disparition de l'acide  $\beta$ -hydroxybutyrique dans l'urine, comme il fait fléchir l'acidité apparente ou ionique. Desgrez et ses collaborateurs montrèrent qu'il n'en est rien, que l'excrétion des acides céto-gènes, loin de diminuer, peut même être accrue dans des urines rendues hyperalcalines, alors que l'ammoniaque et l'acidité baissent parallèlement. Inversement le régime équilibré, qui s'est révélé comme l'agent *thérapeutique rationnel* de ce syndrome, réduit fortement la formation des corps céto-gènes, laissant subsister une excrétion ammoniacale variable. Ces auteurs furent ainsi conduits à élargir la notion d'acidose et à préconiser l'épreuve du bicarbonate de sodium, déterminant ou non une réduction nette de l'acidité urinaire, comme test d'acidose, chez certains diabétiques ou brightiques azotémiques.

Ils établirent que les proportions de corps gras devaient aussi varier suivant les sujets et qu'il existe pour chacun une quantité optimum en relation avec le taux des protides et des glucides de la ration et que la substitution au beurre, de graisses de synthèses, obtenus à partir d'acides gras à nombre impair de carbone, abaisse l'élimination de l'acide  $\beta$ -hydroxybutyrique chez le diabétique acidotique. Le jeûne favorise chez ces malades l'assimilation des composés céto-gènes et le résultat peut-être le plus fécond de ce travail est d'avoir pu, en clinique, provoquer chez le diabétique une diminution de l'élimination du glucose et des corps dits cétoniques jusqu'à la limite atteinte au cours du jeûne, à condition de donner progressivement et sans jamais la dépasser, la quantité maximum de glucides tolérable par l'organisme. Ainsi se trouvera grandement facilité l'établissement des régimes d'où les prescriptions totales seront bannies et où l'équilibre optimum sera réalisé.

Desgrez prouve également que les divers sucres ne sont pas indifféremment interchangeables dans le régime : il existe une véritable spécificité chimique alimentaire ; l'emploi du lévulose ou de l'inuline au lieu du glucose et de l'amidon permet ainsi de prévenir ou de combattre l'élimination de l'acide  $\beta$ -hydroxybutyrique. Il résulte aussi de ses études que la tolérance glucidique du diabétique peut encore être augmentée par l'introduction alimentaire de phosphates et de vitamines B<sub>1</sub>.

Dès la découverte de l'insuline, Desgrez, Bierry et Rathery se préoccupent de l'étude biochimique de cette hormone et de ses applications cliniques. Ils s'efforcent d'abord d'en améliorer la technique d'isolement, obtiennent, les premiers, une insuline purifiée, exempte de sels et de matières grasses, qu'ils utilisent chez l'animal et dans le traitement du diabétique. Ils étudient minutieusement ses tests d'activité, fixent sa posologie et démontrent son influence sur la meilleure utilisation des graisses.

Nous ne saurions ici être complets dans l'analyse des si nombreuses publications, dont le lecteur trouvera la liste chronologique, à la fin de cette notice. Il est d'ailleurs peu de sujets de biochimie physiologique ou pathologique qu'Alexandre Desgrez n'aborda.

Avec M. Polonovski, il proposa en 1920 une méthode de détermination globale des acides organiques non aminés de l'urine.

Avec C. Sannié, il vérifie l'action préventive et curative de l'hyposulfite de sodium sur l'intoxication par les nitriles des aminoacides.

Il étudie, avec P. Delbet, Bl. Guende et Caius, le bilan nutritif d'un certain nombre de cancéreux et attira l'attention sur la désassimilation exagérée des matières protéiques, avec une proportion remarquable de bases xanthiques, et la présence de composés indoxylés urinaires nettement supérieure à la normale.

Recherchant l'urée dans la sécrétion salivaire, il constate qu'une action enzymatique l'hydrolyse rapidement, même en présence d'antiseptiques, mais que cependant on peut suivre dans la salive les variations cliniques de l'urémie, bien que le taux y soit toujours très inférieur à celui du plasma.

A. Desgrez et J. Meunier, décèlent la présence constante de strontium dans les coquillages et tests calcaires des mollusques et des crustacés, et établissent le rapport de cet élément au calcium dans l'eau de mer  $\left(\frac{1}{42}\right)$ .

Ils reconnaissent aussi l'existence d'ions lithium dans le sang total et dans le sérum de cheval, et mettent en évidence une certaine affinité sélective entre les composés minéraux et l'ensemble des éléments du sang. Ils remarquent en outre que l'hémoglobine présente à la suite d'une première cristallisation une adsorption marquée de potassium, ainsi que de Na, Ca, Li et de traces de Mn. Une seconde cristallisation abaisse la proportion de Mn, tandis que la dessiccation à l'air de cette oxyhémoglobine recristallisée transforme partiellement le pigment en une forme insoluble, fixant la totalité du lithium, la forme soluble ayant au contraire

retenu tout le calcium : le potassium se trouve éliminé des deux fractions.

Les auteurs décrivent un procédé d'incinération du sang et l'obtention à l'état cristallisé des sels solubles provenant du sang de cheval.

Mais ce serait altérer grandement la physionomie si captivante d'A. Desgrez que de limiter ainsi son œuvre scientifique à ses recherches originales et à son enseignement. C'était à la fois un homme actif et un homme d'action. Avec quel enthousiasme agissant s'était-il employé à faire honorer la mémoire du grand chimiste Auguste Laurent, son compatriote champenois, en lui faisant élever, grâce au comité qu'il réunit et aux fonds qu'il collecta, un monument en sa ville de Langres (23 août 1903). Il n'eut de cesse que ne fut perpétué le souvenir de son cher ami, le biologiste C. Phisalix, et il prononçait à l'inauguration de la place Césaire-Phisalix, à Moutier (Doubs), le 11 septembre 1908, un magnifique discours.

Les questions d'hygiène publique trouvèrent toujours aussi en lui un avocat persuasif et un défenseur ardent.

Et quelle prodigieuse activité ne dépensa-t-il point au service de la science française pendant les quinze années où il occupa les absorbantes fonctions de Secrétaire général de l'Association pour l'Avancement des Sciences. Son affabilité, son dévouement, la conscience avec laquelle il ne se déchargeait sur personne de l'exécution de toute sa tâche, le souci toujours si noble chez lui de l'intérêt général et de la grandeur intellectuelle et morale de notre pays, furent à la base de la réussite exceptionnelle des six Congrès, qu'il organisa à travers les principales villes de France, aussi bien que celui qu'il présida à Bordeaux en 1923.

Ce fut ensuite, pour la grande cause de nos eaux minérales, qu'à l'Institut d'hydrologie, à la Commission nationale du tourisme, dans toutes les réunions et congrès où il représentait l'hydrologie française et près des pouvoirs publics où il avait à la défendre, qu'il mena le combat jusqu'à la victoire.

Même lorsque le nouveau régime des retraites lui imposa, en 1936, d'abandonner son enseignement, il demeura fidèle à son laboratoire où il avait conservé ses collaborateurs et où son jeune fils apprenait à ses côtés à suivre son exemple. Il resta aussi assidu aux séances de l'Institut et de l'Académie de Médecine, qu'aux réunions des grandes Commissions dont il continuait à faire partie.

Ses dernières années lui apportèrent l'apaisement de sentir assuré l'avenir de tous ses enfants et la satisfaction d'en avoir déjà un nommé agrégé à la Faculté de Médecine de Paris.

Et, au soir d'une vie qui fera l'orgueil de ses descendants, dans la quiétude réconfortante que donne une fidélité à un idéal qu'on n'a jamais desservi, entouré de la chaude tendresse d'une compagne aimée, du respectueux amour de ses enfants, de la caresse joyeuse de ses petits-enfants, et de l'amitié d'un demi-

siècle qui l'unissait à A. Béhal, au voisinage de qui il s'était retiré, il s'éteignait après une dernière parole d'espoir.

Le 22 janvier 1940, dans l'intimité jalouse de ceux qui le pleuraient, et le modeste apparat des paroisses de campagne, qu'il prisait si fort, il rejoignit sa fille Jeanne dans l'humble et souriant cimetière de Mennecy.

Une pareille vie ne s'arrête pas aux portes du tombeau : elle survit dans l'exemple qu'elle offre, et dans l'émulation qu'elle suscite, elle se perpétue tant par la pierre qu'elle apporte à l'édifice de la science que par la maille qu'elle trame dans la chaîne ininterrompue de cette élite qui a fait et fera la gloire de la France.

### Liste chronologique des travaux scientifiques.

- (1) BEHAL et DESGREZ, *Bull. Soc. Chim. France*, 1891 (3), 7, 401.  
Sur la formation de dérivés organiques dans lesquels le soufre se comporte comme élément quadrivalent.
- (2) BEHAL et DESGREZ, *C. R.*, 1892, 114, 676.  
Combinaisons des acides gras avec les carbures éthyléniques.
- (3) BEHAL et DESGREZ, *C. R.*, 1892, 114, 1074.  
Action des acides organiques sur les carbures acétyléniques.
- (4) A. DESGREZ, *Bull. Soc. Chim. France*, 1892, 9 (3), 641.  
Hydratation du méthylbutylacétylène et du phénylacétylène.
- (b) A. DESGREZ, *Bull. Soc. Chim. France*, 1892, 9 (3), 883.  
Sur la formation de deux acétones par hydratation des carbures acétyléniques substitués.
- (6) A. DESGREZ, *Bull. Soc. Chim. France*, 1893, 11 (3), 362.  
Hydratation de l'acétylène, formation de paraldéhyde.
- (7) A. DESGREZ, *Bull. Soc. Chim. France*, 1893, 11 (3), 391.  
Hydratation de l'allylène.
- (8) A. DESGREZ, *Bull. Soc. Chim. France*, 1893, 11 (3), 822 et 1107.  
Nouvelles synthèses de quelques nitriles aromatiques.
- (9) A. DESGREZ, *Bull. Soc. Chim. France*, 1894, 13 (3), 735.  
Synthèses du nitrile benzoïque.
- (10) A. DESGREZ, Thèse doctorat ès science, Paris, 1894 et *Ann. Phys. Chim.*, 1894, 3, (7), 209.  
L'hydratation directe des carbures acétyléniques.
- (11) A. DESGREZ, Thèse doctorat en médecine, Gauthier-Villars, Paris, 1895.  
Contribution à l'étude des sérums.
- (12) Ch. BOUCHARD et A. DESGREZ, *C. R.*, 1896, 123, 969.  
Sur la composition des gaz qui se dégagent des eaux minérales de Bagnoles-de-l'Orne.
- (13) A. CHARRIN et A. DESGREZ, *C. R. Soc. Biol.*, 1896, 49, 805 et *Arch. Physiol.*, oct. 1896.  
Action des solutions minéralisées sur l'organisme.
- (14) A. CHARRIN et A. DESGREZ, *C. R. Soc. Biol.*, 1897, 49, 709.  
Influence de la vaccination sur l'élimination de l'urée, sur le mode de nutrition.
- (15) A. DESGREZ, *C. R. Soc. Biol.*, 1897, 49, 940; *Traité de Pathol. génér.*, t. 3, p. 227 et 250.  
Répartition comparative, dans les divers émonctoires, de l'azote et du carbone de l'albumine élaborée.

(16) A. DESGREZ, *C. R. Soc. Biol.*, 1897, 49, 1077; *Bull. Soc. Pharm.*, 1897, 3, 345.

Sur une nouvelle méthode de dosage du carbone total.

(17) A. DESGREZ, *C. R.*, 1897, 125, 780; *Bull. Soc. Chim. France*, 1897, 19 (3), 110.

Sur la décomposition du chloroforme, du bromoforme et du chloral par la potasse aqueuse.

(18) A. DESGREZ et M. NICLOUX, *C. R.*, 1897, 125, 9735.

Recherches sur la décomposition partielle du chloroforme dans l'organisme avec production d'oxyde de carbone. — Etude de l'anesthésie par l'éther.

(19) A. DESGREZ et M. NICLOUX, *C. R.*, 1898, 126, 758 et *Arch. Physiol.*, Avril, 1898 126, 758.

Recherches sur la décomposition partielle du chloroforme dans l'organisme avec production d'oxyde de carbone. — Etude de l'anesthésie par l'éther.

(20) A. CHARRIN et A. DESGREZ, *C. R.*, 1898, 126, 596; *C. R. Soc. Biol.*, 1898, 50, 209.

Production d'une substance mucinoïde par les bactéries.

(21) A. DESGREZ et V. BALTHAZARD, *C. R.*, 1899, 128, 361.

Sur l'emploi du bioxyde de sodium dans l'étude de la fonction respiratoire.

(22) Ch. BOUCHARD et A. DESGREZ, *C. R.*, 1900, 130, 816.

Sur la transformation de la graisse en glycogène dans l'organisme.

(23) A. DESGREZ et A. ZAKY, *C. R. Soc. Biol.*, 1900, 52, 794.

De l'influence des lécithines sur les échanges nutritifs.

(24) A. DESGREZ et V. BALTHAZARD, *C. R.*, 1900, 131, 427.

Application à l'homme de la régénération de l'air confiné au moyen du bioxyde de sodium.

(25) A. DESGREZ et V. BALTHAZARD, *C. R.*, 1901, 133, 791.

Application à l'homme de la régénération de l'air confiné au moyen du bioxyde de sodium.

(26) A. DESGREZ, *C. R.*, 1901, 132, 1512.

Influence des lécithines de l'œuf sur les échanges nutritifs.

(27) A. DESGREZ et A. ZAKY, *C. R.*, 1902, 134, 1116.

De l'influence des lécithines de l'œuf sur le développement du squelette et du tissu nerveux.

(18) A. DESGREZ et A. ZAKY, *C. R.*, 1902, 134, 1522.

Analyse du mode d'action des lécithines sur l'organisme animal.

(29) A. DESGREZ, *Journ. Physiol. Pathol. gén.*, 1902, 4, 661.

Etude de l'influence des lécithines sur l'organisme animal.

(30) A. DESGREZ, *C. R.*, 1902, 135, 52.

De l'influence de la choline sur les sécrétions glandulaires.

(31) A. DESGREZ, *Le spectateur de Langres*, 1903, 24, 8.

L'œuvre de Charles Laurent.

(32) A. DESGREZ et J. ADLER, *C. R.*, 1903, 137, 818 et *Id.*, 1904, 139, 944; *C. R. Soc. Biol.*, 1903, 55, 1323 et *Id.*, 1904, 56, 449.

Contribution à l'étude de la dysérasie acide (acide chlorhydrique).

(33) A. DESGREZ et J. AYRIGNAC, *C. R.*, 1904, 139, 757.

Modification des échanges nutritifs dans les dermatoses.

(34) A. DESGREZ et J. AYRIGNAC, *C. R.*, 1904, 139, 900.

Elimination du soufre et phosphore, généralisation de l'organisme et grandeur de la molécule élaborée moyenne dans les dermatoses.

(35) A. DESGREZ et J. AYRIGNAC, *Journ. Physiol. Path. gén.*, janvier 1905.

Etudes des échanges nutritifs dans les dermatoses.

(36) A. DESGREZ et A. ZAKY, *C. R.*, 1904, 139, 819 et *C. R. Soc. Biol.*, 1904, 57, 392.



Influence comparée de quelques composés organiques du phosphore sur la nutrition et le développement des animaux.

(37) A. DESGREZ et A. ZAKY, *Journ. Physiol. Path. gén.*, 1905, 7, 213.

Étude de l'influence de quelques composés organiques phosphorés sur l'organisme animal.

(38) A. DESGREZ, Congrès colonial 1904, Conférence sur l'alimentation aux colonies.

(39) A. DESGREZ et M<sup>lle</sup> Bl. GUENDE, *C. R.*, 1905, 140, 882 et *C. R. Soc. Biol.*, 1904, 57, 526.

Contribution à l'étude de la dyscrasie acide (acides organiques).

(40) A. DESGREZ et M<sup>lle</sup> Bl. GUENDE, *C. R.*, 1905, 140, 1487 et *C. R. Soc. Biol.*, 1905, 57, 929.

Des variations du coefficient de déminéralisation chez les animaux en état de dyscrasie acide.

(41) A. DESGREZ et J. AYRIGNAC, *C. R. Soc. Biol.*, 1906, 58, 616.

De l'influence du régime alimentaire sur la valeur des coefficients urologiques.

(42) A. DESGREZ et J. AYRIGNAC, *C. R. Soc. Biol.*, 1906, 58, 652.

De l'influence du régime alimentaire sur le poids moyen de la molécule élaborée.

(43) A. DESGREZ et J. AYRIGNAC, *C. R.*, 1906, 142, 851.

De l'influence du régime alimentaire sur la valeur des coefficients urologiques et sur le poids de la molécule élaborée.

(44) A. DESGREZ, *Dépêche Républicaine de la Franche-Comté*, 1906, 3, 19.

Discours aux obsèques de C. Phisalix.

(45) A. DESGREZ et G. SAGGIO, *C. R. Soc. Biol.*, 1907, 63, 288.

Sur la nocivité des composés acétoniques.

(46) A. DESGREZ et G. SAGGIO, Association française pour l'Avancement des Sciences, Congrès de Reims, 1907.

Sur l'acétonurie.

(47) A. DESGREZ et M<sup>lle</sup> Bl. GUENDE, *C. R. Soc. Biol.*, 1907, 62, 732.

Influence de la dyscrasie acide sur l'oxydation du soufre.

(48) A. DESGREZ et J. CHEVALIER, *C. R.*, 1908, 146, 89.

Action de la choline sur la pression artérielle.

(49) A. DESGREZ, *Dépêche Républicaine de la Franche-Comté*, 1908, 12/9.

Discours pour l'inauguration de la place Césaire-Phisalix.

(50) A. DESGREZ et G. DORLÉANS, Association française pour l'Avancement des Sciences, Congrès de Lille 1909, p. 996.

Sur la scopolamine.

(51) A. DESGREZ et J. POSEN, *C. R., Soc. Biol.*, 1910, 68, 455.

Sur la détermination de la molécule élaborée moyenne et ses variations, dans l'organisme animal, sous l'influence des composés minéraux du phosphore.

(52) A. DESGREZ, *Arch. Parasitologie*, 1910, 14, 54.

Notice sur la vie et les travaux de Césaire Phisalix.

(53) A. DESGEEZ, *C. R.*, 1911, 152, 707.

Sur la toxicité de deux nouveaux nitriles et l'action antitoxique de l'hyposulfite de sodium vis-à-vis de l'un d'eux.

(54) A. DESGREZ, *C. R.*, 1911, 153, 895.

Influence de la constitution chimique sur la toxicité des nitriles et des amides.

(55) A. DESGREZ et F. CAIUS, *C. R.*, 1911, 152, 893.

Sur les ptomaines des conserves de poissons et de crustacés.

(56) A. DESGREZ et F. CAIUS, *C. R. Soc. Biol.*, 1911, 71, 404.

Sur quelques causes de variation de la molécule élaborée moyenne à l'état physiologique.

(57) A. DESGREZ et G. DORLÉANS, *C. R., Soc. Biol.*, 1911, 71, 129.

De l'influence du poids et de la constitution moléculaire sur la toxicité de quelques composés organiques azotés.

(58) A. DESGREZ et E. FEULLIÉ, *C. R.*, 1911, 158, 1007.

Sur le dosage de l'urée.

(59) A. DESGREZ et M<sup>lle</sup> Bl. GUENDE, *C. R.*, 1911, 142, 1440.

Influence de l'acide phosphorique, des phosphates mono- et trisodiques sur les échanges nutritifs.

(60) A. DESGREZ et R. MOOG, *C. R. Soc., Biol.*, 1911, 71, 717.

Nouvelle méthode de dosage de l'urée dans le sang.

(61) A. DESGREZ, P. RÉGNIER et MOOG, *C. R.*, 1911, 153, 1238.

Influence du chlorhydrate de triméthylamine sur les échanges nutritifs.

(62) A. DESGREZ et G. DORLÉANS, *C. R.*, 1912, 154, 1109.

Action hypotensive de la guanine.

(63) A. DESGREZ et G. DORLÉANS, *C. R. Soc. Biol.*, 1912, 72, 447.

De l'influence du poids et de la constitution moléculaire sur la toxicité de quelques composés organiques azotés.

(64) A. DESGREZ et M<sup>lle</sup> Bl. GUENDE, *C. R.*, 1912, 154, 939.

Influence d'un excès de chlorure de sodium sur la nutrition et sur l'élimination rénale.

(65) A. DESGREZ et G. DORLÉANS, *C. R.*, 1913, 156, 93.

Influence de la constitution des corps puriques sur leur action vis-à-vis de la pression artérielle.

(66) A. DESGREZ et G. DORLÉANS, *C. R.*, 1913, 156, 823.

Influence du groupement aminé sur la pression artérielle.

(67) A. DESGREZ et G. DORLÉANS, 1913, 157, 946.

Antagonisme des propriétés de la guanine et de l'adrénaline.

(68) P. DELBET et A. DESGREZ, *Gaz. Médicale*, 1913, 84, 400.

L'élaboration azotée et les coefficients urologiques dans le cancer

(69) P. DELBET, A. DESGREZ, M<sup>lle</sup> Bl. GUENDE et F. CAIUS, *Bull. Assoc. Franç. pour étude du cancer*, 1914, 315.

Sur l'élaboration de la matière protéique et quelques coefficients urologiques chez les cancéreux.

(70) P. DELBET et A. DESGREZ, *Transaction International Congress of Med.*, 1913, publiées à Londres, 1914, Ss-Section III a, partie 2, 95.

Sur l'élaboration de la matière protéique et quelques coefficients urologiques chez les cancéreux.

(71) A. DESGREZ et R. MOOG, *C. R.*, 1914, 159, 250.

Sur une méthode de dosage de l'urée.

(72) A. DESGREZ, *Bull. Soc. Pharm.*, 1915, 22, 159.

La molécule urinaire élaborée moyenne.

(73) A. DESGREZ, *Bull. Soc. Pharm.*, 1918, 25, 350.

Poissons et conserves de poissons,

(74) A. DESGREZ et A. LABAT, *Bull. Acad. Méd.*, 1919, 81, 764.

Sur un procédé de détection de l'oxyde de carbone.

(75) A. DESGREZ, *Bull. Acad. Méd.*, 1920, 84, 74.

Notice nécrologique sur Armand GAUTIER.

(76) A. DESGREZ, *Bevue Scientifique*, 1920, 53, 577.

Notice sur Ch. BOUCHARD.

(77) A. DESGREZ et H. BIERRY, *C. R.*, 1920, 170, 1209.

Equilibre azoté et carence de vitamines.

(78) A. DESGREZ et H. BIERRY, *C. R.*, 1920, 171, 1393.

Equilibre azoté et hydrates de carbone de la ration alimentaire.

(79) A. DESGREZ et J. MEUNIER, *C. R.*, 1920, 171, 179.

Sur l'incinération des matières organiques en vue de l'analyse des éléments minéraux qu'elles contiennent; application à l'analyse du sang.

(80) A. DESGREZ et M. POLONOVSKI, *C. R.*, 1920, 170, 1008.

Détermination globale des acides organiques non aminés de l'urine.

- (81) A. DESGREZ, H. GUILLEMARD et A. SAVES, *C. R.*, 1920, 171, 1177.  
Sur l'assainissement de l'air souillé par certains gaz toxiques.
- (82) A. DESGREZ, *Revue Scientifique*, 1921, 59, 639.  
Notice sur Armand GAUTIER.
- (83) A. DESGREZ et H. BIERRY, *C. R.*, 1921, 172, 1068.  
Ration alimentaire et vitamines.
- (84) A. DESGREZ, H. BIERRY et F. RATHERY, *C. R.*, 1921, 173, 259.  
Quelques modifications du plasma sanguin au cours du jeûne chez le diabétique.
- (85) A. DESGREZ et R. MOOG, *C. R.*, 1921, 172, 551.  
Influence de quelques bases organiques et de leur chlorhydrate sur l'activité de l'amylase pancréatique.
- (86) A. DESGREZ, H. GUILLEMARD et A. LABAT, *C. R.*, 1921, 172, 342.  
Sur l'emploi de polysulfures alcalins pour neutraliser certains gaz toxiques.
- (87) A. DESGREZ, H. GUILLEMARD et A. HEMMERDINGER, *C. R.*, 1921, 173, 186.  
Sur la fixation de l'oxyde de carbone dilué et entraîné par un courant d'air.
- (88) A. DESGREZ, H. GUILLEMARD et A. HEMMERDINGER, *C. R.*, 1921, 173, 616.  
Sur la protection individuelle contre l'oxyde de carbone, réactif et appareil.
- (89) A. DESGREZ, H. GUILLEMAED, A. SAVÈS, A. LABAT et A. HEMMERDINGER, *Chimie et industrie*, 1921.  
Recherches sur la protection contre quelques gaz toxiques.
- (90) A. DESGREZ, H. BIERRY et F. RATHERY, *Bull. Acad. Méd.*, 1922, 87, 276.  
Le lévulose dans le traitement du diabète.
- (91) A. DESGREZ, H. BIERRY et F. RATHERY, *Bull. Acad. Méd.*, 1922, 88, 167.  
Le lévulose dans le traitement du diabète.
- (92) A. DESGREZ, H. BIERRY et F. RATHERY, *C. R.*, 1922, 174, 1576.  
Régime équilibré et acidose diabétique.
- (93) A. DESGREZ, H. BIERRY et F. RATHERY, *C. R.*, 1922, 175, 117.  
Etat d'acidose, méthode d'épreuve et traitement.
- (94) A. DESGREZ, H. BIERRY et F. RATHERY, *C. R.*, 1922, 175, 536.  
Diabète, acide  $\beta$ -oxybutyrique et lévulose.
- (95) A. DESGREZ, H. BIERRY et F. RATHERY, *C. R.*, 1922, 175, 1252.  
Sur un mode d'action des eaux thermales de Vichy utilisées aux griffons.
- (96) A. DESGREZ, H. BIERRY et F. RATHERY, *C. R. Soc. Biol.*, 1922, 86, 245.  
Diabète et acidose.
- (97) A. DESGREZ, H. BIERRY et F. RATHERY, *Bull. Acad. Méd.*, 1923, 89, 25.  
L'acidose du jeûne hydrocarboné et l'acidose diabétique; rôle du lévulose.
- (98) A. DESGREZ, H. BIERRY et F. RATHERY, *Bull. Acad. Méd.*, 1923, 86, 424.  
Insuline, lévulose, traitement diététique du diabète.
- (99) A. DESGREZ, H. BIERRY et F. RATHERY, *C. R.*, 1923, 176, 1833.  
Action de l'insuline sur la glycémie et sur l'acidose.
- (100) A. DESGREZ et H. BIERRY, *C. R.*, 1923, 177, 143 et *Paris Médicale*, 1923, 47, 353.
- (101) A. DESGREZ, H. BIERRY et F. RATHERY, *C. R.*, 1923, 177, 795.  
Utilité de la vitamine B et du lévulose dans la cure par l'insuline.
- (102) A. DESGREZ, H. BIERRY et F. RATHERY, *C. R., Soc. Biol.*, 1923, 99, 473 et *Paris Médical*, 1923, 49, 201.  
Sur quelques modalités d'action de l'insuline.
- (104) A. DESGREZ et J. MEUNIER, *C. R.*, 1923, 176, 608.  
Sur les éléments minéraux du sang.
- (104) A. DESGREZ, Discours d'ouverture au Congrès de l'A. F. A. S., Bordeaux, 1923.

(105) A. DESGREZ, H. BIERRY et F. RATHERY, *Bull. Acad. Méd.*, 1924, 91, 407.

Sur un mode de titration de l'insuline.

(106) A. DESGREZ, H. BIERRY et F. RATHERY; *C. R.*, 1924, 178, 1771 et *Presse Médicale*, 1924, 5, 11.

Les corps gras dans la ration du diabétique.

(107) A. DESGREZ, H. BIERRY et L. LESCŒUR, *C. R.*, 1924, 178, 2028.

Sur un mode de différenciation des eaux sulfureuses.

(108) A. DESGREZ, H. BIERRY et L. LESCŒUR, 1924, 178, 2213.

Relation entre les variations de  $pH$  des eaux sulfureuses et leurs transformations à l'air.

(109) A. DESGREZ, H. BIERRY et L. LESCŒUR, *Ann. Inst. Hydr.*, 1924, 2, 247.

Contribution à l'étude des eaux sulfurées.

(110) A. DESGREZ, H. BIERRY et F. RATHERY, *Bull. gén. Thérap.*, 1924, 175, 97.

Sur un mode de titration de l'insuline.

(111) A. DESGREZ, H. BIERRY et F. RATHERY, *Bull. Acad. Méd.*, 1925, 93, 478 et *Bull. gén. Thérap.*, 1925, 176, 200.

Les doses d'insuline, leurs effets physiologiques et thérapeutiques.

(112) A. DESGREZ, *Bull. Acad. Méd.*, 1925, 93, 552.

Compte rendu du IV<sup>e</sup> Congrès de thalassothérapie.

(113) A. DESGREZ, H. BIERRY et L. LESCŒUR, *C. R.*, 1925, 180, 705.

Globules sanguins et réserve alcaline.

(114) A. DESGREZ et R. VICARIO, *C. R.*, 1925, 180, 886.

Sur le dosage du carbone dans les substances organiques.

(115) A. DESGREZ, H. BIERRY et F. RATHERY, *C. R.*, 1925, 180, 1554.

Phosphates inorganiques et hypoglycémie insuline.

(116) A. DESGREZ, R. MOOG et M<sup>me</sup> L. GABRIEL, *C. R.*, 1925, 181, 755.

Sur les variations de quantités des substances azotées, en particulier de l'urée, contenue dans la salive.

(117) A. DESGREZ et J. MEUNIER, *C. R.*, 1925, 181, 1029.

Sur les éléments minéraux associés à l'oxyhémoglobine du sang de cheval.

(118) A. DESGREZ, H. BIERRY et L. LESCŒUR, *Ann. Inst. Hydr.*, 1925, 3, n<sup>o</sup> 2,

Mode de présentation et discussion des résultats tirés des analyses d'urine au cours des épreuves d'hydrologie clinique. Application à l'eau de Vichy.

(119) A. DESGREZ, F. RATHERY et A. P. FROMENT, *Bull. Acad. Méd.*, 1926, 96, 249 et *Bull. gén. Thérap.*, 1926, 177, 448.

L'insuline est-elle un agent curateur du diabète ?

(120) A. DESGREZ, F. RATHERY et L. LESCŒUR, *Bull. Acad. Méd.*, 1926, 96, 482.

Contribution à l'étude des eaux bicarbonatées calciques, considérées comme éliminatrices d'acide urique.

(121) A. DESGREZ, H. BIERRY et L. LESCŒUR, *C. R.*, 1926, 182, 1112.

Sur la fixation d'hydrogène sulfuré dans le sang.

(122) A. DESGREZ, L. LESCŒUR et M<sup>lle</sup> S. MANJEAN, *C. R.*, 1926, 183, 537 et *Ann. Inst. Hydr.*, 1926, 4, n<sup>o</sup> 4.

Influence d'un courant de gaz inerte sur la décomposition des eaux sulfurées : application aux eaux minérales.

(123) A. DESGREZ, L. LESCŒUR et M<sup>lle</sup> S. MANJEAN, *C. R.*, 1926, 183, 1244.

Influence de la réaction ionique sur la décomposition des eaux sulfurées par un courant de gaz inerte ; applications hydrologiques.

(124) A. DESGREZ et J. MEUNIER, *C. R.*, 1926, 183, 689.

Recherche et dosage du strontium dans l'eau de mer.

(125) A. DESGREZ, *Bull. gén. Thérap.*, 1926, 177, 294.

Les causes d'erreur dans les essais thérapeutiques et dans les recherches de contrôle.

(124) A. DESGREZ, H. BIERRY et F. RATHERY, *Bull. Acad. Méd.*, 1927, 97, 433.

Insuline; test d'activité et posologie.

(127) A. DESGREZ et H. BIERRY *C. R.*, 1927, 184, 1991.

Variations avec les régimes dans l'élimination du carbone urinaire chez les diabétiques.

(128) A. DESGREZ, H. BIERRY et F. RATHERY, *Bull. gén. Thérap.*, 1927, 178, 56.

L'insuline; tests d'activité; posologie.

(129) P. RÉGNIER et A. DESGREZ, *C. R.*, 1929, 189, 420.

Etude expérimentale de l'action de l'eau d'Evian dans les néphrites provoquées.

(130) A. DESGREZ, *Revue Scientifique*, 1929, 67, 674.

Notice sur Ch. MOUREU.

(131) A. DESGREZ, F. RATHERY et L. LESCOEUR, *Bull. Acad. Méd.*, 1930, 104, 141.

Contribution à l'étude de la cure de Vichy.

(132) A. DESGREZ, F. RATHERY et A. GIBERTON, *Bull. Acad. Méd.*, 1930, 103, 381 et *Bull. gén. Thérap.*, 1930, 181, 246.

La cure d'Evian.

(133) A. DESGREZ, F. RATHERY et L. LESCOEUR, *Bull. gén. Thérap.*, 1930, 181, 385.

Contribution à l'étude de la cure de Vichy.

(134) A. DESGREZ et L. LESCOEUR, *Presse thermale et climatique*, 1930, 71, 489.

Notions relatives à l'équilibre acido-basique en hydrologie et en hydrobiologie.

(135) A. DESGREZ, F. RATHERY et A. GIBERTON, *Bull. Acad. Méd.*, 1931, 105, 71 et *Bull. gén. Thérap.*, 1931, 182, 49.

Contribution à l'étude de la cure de Vittel.

(136) A. DESGREZ, F. RATHERY et R. WOLFF, *Bull. Acad. Méd.*, 1932, 107, 1005 et *Presse thermale et climatique*, 1932, 73, 592.

Contribution à l'étude de la cure de Vittel. Recherches sur l'action de l'eau de la source Hépar.

(137) A. DESGREZ, F. RATHERY et R. WOLFF, *Bull. gén. Thérap.*, 1932, 183, 396, et *Presse thermale et climatique*, 1932, 73, 592.

Contribution à l'étude de la cure de Vittel. Recherches sur l'action de l'eau de la source Hépar.

(138) A. DESGREZ, F. RATHERY et L. LESCOEUR, *Ann. Inst. Hydr.*, 1932, 8, 1.

Contribution à l'étude de la cure de Vichy.

(139) A. DESGREZ, F. RATHERY et A. GIBERTON, *Ann. Inst. Hydr.*, 1932, 81, 131.

Les cures de diurèse d'Evian et de Vittel.

(140) A. DESGREZ, F. RATHERY et R. WOLFF, *Bull. Acad. Méd.*, 1933, 109, 554; *Bull. gén. Thérap.*, 1939, 184, 154 et *Ann. Inst. Hydr.*, 1933, 9, 1.

Contribution à l'étude de la cure de Vittel. Action de l'eau de la source Hépar chez les hépatiques.

(141) A. DESGREZ et C. SANNIÉ, *C. R. Soc. Biol.*, 1934, 115, 119.

Sur l'intoxication par les nitriles des aminoacides. Protection par l'hyposulfite de sodium.

(Mérignac, 1940. Michel POLONOVSKI.)

## EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

---

SÉANCE DU VENDREDI 24 MAI 1940.

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

### ASSEMBLÉE GÉNÉRALE.

Le budget de 1939 est mis aux voix et adopté à l'unanimité.

### ASSEMBLÉE ORDINAIRE.

Le procès-verbal de la séance précédente est adopté.

Sont nommés Membres :

MM. BIGLER, DELORME, GARNAL, Van NIEUWENBURG et WENGER,  
CENTRE NATIONAL D'ÉTUDES ET DE RECHERCHES DES INDUSTRIES  
AGRICOLES.

Sont présentés pour être nommés Membres :

M<sup>lle</sup> DALTROFF (Lyse), Ingénieur I. C. P., Licenciée ès sciences ;  
M. COGAN (Matus), Ingénieur I. C. S., Docteur de l'Université de  
Paris, Soldat au bataillon d'instruction du génie n° 2 ; présentés  
par MM. GAULT et PRÉVOST.

Les plis cachetés suivants ont été déposés ; n° 823 et 824 par  
M. A. CHRÉTIEN (1<sup>er</sup> mai), n° 825 par M<sup>me</sup> MATHIEU-LÉVY (18 mai),  
n° 826 par MM. DUCASSE, BOURDIOL et CALCAGNE (5 mai).

La Société a reçu les ouvrages suivants :

*Rapport sur les travaux de 1939, de l'Institut National des mines  
à Frameries-Paturages* (Belgique), par A. BREYRE, Directeur, Imp.  
R. Louis, Bruxelles, 1940.

*La organizacion de higiene de la Sociedad de las Naciones y la  
unification de las farmacopéas*, par le D<sup>r</sup> F. CIGNOLI, Rosario, 1940.

M. DELÉPINE expose la « *Recherches et le dosage des éléments  
autres que C, H, N et O dans des composés organiques* ».

M. G. VAVON fait une communication « *Sur le magnésien du  
chlorhydrate de pinène et les acides camphane-carboniques* ».

M. Ch. PRÉVOST communique sur « *La déshydratation des alcools  
éthyléniques linéaires.* ».

SÉANCE DU VENDREDI 8 NOVEMBRE 1940.

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

Le Président annonce le décès de M. R. DELÉTANG, Pharmacien lieutenant, chef de laboratoire à l'Hôpital Saint-Louis, Directeur technique des Laboratoires A. BAILLY, tombé au champ d'Honneur le 19 juin 1940.

Les plis cachetés suivants ont été déposés : n° 827 (26 juin) par M. R. LOISY, et n° 828 (24 octobre), par MM. BOUGAULT et CHABRIER.

La Société a reçu l'ouvrage suivant :

*Contribution à l'étude du chlorure de nitrosyle. Recherches sur la formation de composés chlorés, nitrosés et nitrosochlorés. Oxydation par le chlorure de nitrosyle.* Thèse de doctorat ès sciences physiques de R. PERROT, Paris 1939.

Le Président donne la parole à M. COURTOIS pour deux communications effectuées aux noms de MM. P. FLEURY et J. COURTOIS.

*Recherches sur le diosephosphate. I. Son oxydation en acide phosphoglycolique, préparation et quelques propriétés de cet acide ;*  
par MM. P. FLEURY et J. COURTOIS.

L'ester phosphorique de l'aldéhyde glycolique ou diosephosphate  $\text{PO}_3\text{H}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHO}$ , oxydé par l'iode en présence de carbonate de sodium, donne l'acide phosphoglycolique  $\text{PO}_3\text{H}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$  isolé et caractérisé sous forme de sel barytique hydraté. Nous fournissons quelques précisions sur les propriétés de l'acide phosphoglycolique, en particulier sur son hydrolyse par les phosphatases.

*Recherches sur le diosephosphate. II. Hydrolyse chimique et diastatique ;* par MM. FLEURY et Jean COURTOIS.

Les esters monoorthophosphoriques des alcools saturés et des polyols sont des corps très résistants à l'action des acides dilués et pratiquement inattaquables par les alcalis dilués. Les triosephosphates, esters phosphoriques de l'aldéhyde glycérique et de la dioxyacétone, sont par contre hydrolysés assez facilement par les acides dilués et décomposés très rapidement par les alcalis dilués.

Nous avons étudié le comportement de leur homologue inférieur, le diosephosphate ; nous montrons qu'il est facilement hydrolysé par les acides dilués à une vitesse qui se rapproche de la vitesse d'hydrolyse des triosephosphates, mais, tandis que ces derniers sous l'action des acides dilués, donnent de l'acide phosphorique et

du méthylglyoxal (et non pas l'aldéhyde glycérique ou dioxycétone), le diosephosphate libre de l'acide phosphorique et de l'aldéhyde glycolique. L'hydrolyse acide du diosephosphate et son hydrolyse diastasique par la phosphatase d'amande donnent les mêmes produits.

La soude diluée libre lentement et partiellement l'acide phosphorique du diosephosphate qui est beaucoup moins alcalinolabile que les triosephosphates.

---

SÉANCE DU VENDREDI 13 DÉCEMBRE 1940.

*Présidence de M. HACKSPILL, Vice-Président.*

Sont présentés pour être nommés Membres :

M. MANE (Gabriel), Chimiste. Bar-sur-Loup, près Grasse (Alpes-Maritimes), présenté par MM. DELABY et CHAMPETIER.

M. PERREU (Jean). Docteur ès sciences physiques, 15, rue Dupin, à Paris (6°), présenté par MM. PASCAL et AMIEL.

Le Président annonce la mort du P<sup>r</sup> E. TASSILLY et le Secrétaire général lit la notice suivante qu'il a rédigée en cette circonstance :

Le mardi 12 novembre est décédé le P<sup>r</sup> honoraire E. TASSILLY de la Faculté de Pharmacie de Paris. Né à Paris le 5 décembre 1867, ancien ingénieur de l'École de physique et de Chimie industrielles (promotion 1887), pharmacien et docteur ès sciences physiques, il fut notamment assistant de Marcellin Berthelot (1890 à 1895) et il exerça pendant trente ans les fonctions de Chef de travaux pratiques de Chimie organique à l'École qui l'avait initialement formé. Nommé agrégé de physique près la Faculté de Pharmacie en 1904, il y enseigna d'abord la minéralogie et fut titularisé en 1927 dans la chaire de physique qu'il occupa jusqu'à sa retraite en 1937.

Mobilisé le 3 août 1914 avec le grade de capitaine, notre collègue fit la campagne de l'Yser au 74<sup>e</sup> R. I. T. et obtint la croix de guerre à l'ordre du régiment en 1916, lorsqu'il fut détaché à l'Inspection des études et expériences chimiques au service de la protection collective. Chef de bataillon et Chevalier de la Légion d'Honneur en 1918, il reçut la rosette d'officier en 1932.

En chimie minérale, E. TASSILLY a repris l'étude des sels basiques, cherchant à obtenir les oxybromures et les oxyiodures des métaux alcalins et ceux de la série magnésienne non encore signalés ou complétant l'histoire des sels insuffisamment étudiés. Au centre de la thermochimie à l'époque, il détermina diverses constantes thermiques des principaux composés obtenus. Ce fut le sujet de sa thèse de doctorat récompensée par l'Académie des Sciences qui lui attribua une partie de la Fondation Cahours. Il s'est également intéressé au nickelage de l'aluminium : le procédé qu'il a décrit



avec J. Canac donne un aluminium nickelé très satisfaisant au point de vue des emplois ultérieurs du métal.

Au moyen du spectrophotomètre, il étudia l'absorption du sulfo-cyanure ferrique et indiqua les conditions pour que le dosage du fer soit possible par ce procédé; il examina à cette occasion les actions perturbatrices que peuvent amener les autres ions dans le cas des eaux d'alimentation. Par la même méthode, il proposa le dosage du cuivre à l'état de ferrocyanure dans les conserves alimentaires dites reverdies c'est-à-dire additionnées de sulfate cuivrique sous la réserve que les légumes ou fruits n'en renferment finalement pas plus de 120 mg. par kilogramme de produit égoutté. Plus tard, il tenta avec Savoie de doser par spectrophotométrie les nitrites et les nitrates dans les eaux et au moyen de la diphenylamine. Enfin, c'est encore à l'aide du spectrophotomètre qu'il étudia le processus de la diazotation de quelques amines.

L'étude des produits naturels a retenu son attention. Une alcoololyse de la cire du Japon lui permit de confirmer l'existence de ses constituants principaux, la palmitine et l'acide palmitique, ainsi que de l'acide japonais  $C_{14}H_{38}(CO_2H)_2$  et de ses deux homologues inférieurs; il en isola en outre de l'acide pélargonique, un acide  $C_{15}H_{30}O_2$  et des traces des acides stéarique et oléique. Dans une graminée des marécages du Niger moyen, le Bourgou (*Panicum stagnium*), il a mis en évidence une proportion de 10 0/0 de saccharose et 7 0/0 de sucres réducteurs ainsi que la présence d'émulsine. Avec Leroide, il a montré que l'arsenic était un constituant normal des Algues marines et que la soude brute obtenue autrefois à partir des laminaires conservait la totalité de cet élément existant dans la matière première. Il a aussi indiqué un procédé de dosage de la caféine dans le café et a examiné les propriétés de ce composé sur lesquelles les auteurs ne semblaient pas être d'accord. Notons encore des analyses immédiates des résines du caoutchouc dit Bornéo mort, de l'essence d'ylang-ylang de la Réunion.

En Chimie organique de synthèse, on doit à E. TASSILLY en collaboration avec Leroide, une étude des éthers méthyliques iodés de la pyrocatéchine, et avec Penau et Roux des observations intéressantes sur la préparation du nickel carbonyle.

La plupart des mémoires sur les questions rappelées ainsi très brièvement ont été publiés dans notre *Bulletin*.

Indépendamment de nombreuses revues sur des sujets d'actualité, E. TASSILLY a publié plusieurs ouvrages parmi lesquels : L'atmosphère terrestre (1898). Les propriétés physiques des alliages métalliques (1904). Le caoutchouc et la gutta-percha (1911.) Membre de la Société des Parisiens de Paris, il fit paraître une plaquette très appréciée intitulée « La Bièvre et les Gobelins ».

Esprit enjoué, familier avec son entourage, il s'est voué à des générations d'ingénieurs-chimistes et de pharmaciens qui lui doivent une partie de leur initiation professionnelle. Les dernières fleurs déposées sur son cercueil étaient un faible gage de leur gratitude à l'égard de leur ancien Maître.

La Société Chimique de France prie la famille du Pr E. TASSILY, d'agréer l'expression de ses sentiments très attristés.

M. le chanoine PALFRAY présente un fascicule édité par *Science et Industrie* (supplément à la revue « *Mécanique* »). « *La technique des Industries du pétrole.* »

Dans une causerie très vivante, fortement documentée et illustrée de nombreuses projections, M. DELÉPINE expose « *l'histoire de l'acide racémique et du mot racémique* ». Cette conférence qui intéressa vivement l'auditoire fut longuement applaudie.

M<sup>me</sup> RAMART, en son nom et celui de M. MARTYNOFF, communique sur « *la structure et l'absorption des dérivés de l'acridine* ».

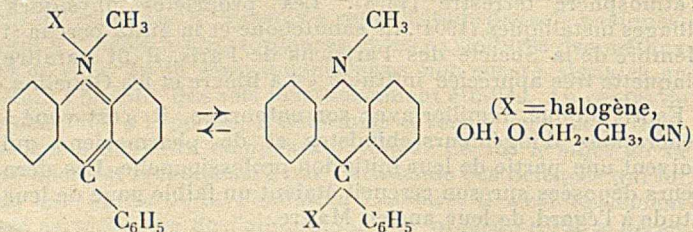
Si l'acridine et certains de ses dérivés ont été chimiquement très étudiés en vue de leurs applications (colorants, produits thérapeutiques), les formules par lesquelles on doit les représenter sont encore très discutées et leurs transpositions intramoléculaires sont mal connues. Les recherches faites, afin de préciser leurs structures par l'examen de leurs spectres d'absorption, sont très rares et n'ont aucun caractère de généralité.

Dans cette communication, il ne sera question que de l'acridine et de ses dérivés de substitution sur le carbone en méso et d'addition sur l'azote. La connaissance des formules que l'on doit attribuer à ces composés et de leurs possibilités d'isomérisation est indispensable si l'on veut pouvoir discuter utilement la structure des colorants acridiniques, puisqu'ils constituent les substances de base de ces colorants.

Nos recherches ont porté sur la détermination de l'absorption de l'acridine, de la phénylacridine, et des dérivés du N-méthylphénylacridinium (sels, base, alcoolate, nitrile).

Les résultats obtenus nous ont non seulement permis de préciser la structure de ces substances, mais encore de montrer, pour la première fois, que tous les dérivés du phénylacridinium (base, alcoolate, nitrile) se trouvent, en solution, sous deux formes isomères transformables l'une en l'autre réversiblement. Les proportions respectives des formes en présence dépendent à la fois du solvant, de la concentration, du  $p_H$ ,... et aussi de la nature de l'atome ou du radical dont la migration accompagne le changement de forme.

En adoptant les formules organiciennes classiques qui rendent parfaitement compte des phénomènes observés, cet équilibre peut être représenté par le schéma :



M. WILLEMART, au nom de M. DELÉPINE et au sien, fait une communication sur « *le dédoublement optique de l'acide epoxy-2.6 heptène-3 carboxylique-3 et ses dérivés* ».

L'acide epoxy-2.6 heptène-3 carboxylique-3 a été dédoublé au moyen de son sel d'éphédrine en ses antipodes optiques : les acides actifs cristallisent anhydres sous forme de bâtonnets fondant à 95-96° et ont un pouvoir rotatoire de  $[\alpha]_D = +236,3$  et  $[\alpha]_D = -234,8$  dans le chloroforme.

Par hydrogénation de ces acides actifs, on obtient les acides actifs epoxy-2.6 heptane-carboxylique-3 (F. 72°  $[\alpha]_D = +18,8$ ).

Par isomérisation sous l'influence du Nickel-Raney, ces acides donnent les acides actifs époxy-2.6 heptène-2 carboxylique-3 (F. 121°,  $[\alpha]_D = +253,5$ ,  $[\alpha]_D = -259$  dans le chloroforme).

Par saturation de la double liaison par l'acide hypobromeux on obtient des acides actifs bromés-hydroxylés (F. vers 20° avec décomposition  $[\alpha]_D = +88,5$  et  $[\alpha]_D = -88,6$  Voir *Comptes Rendus*, t. 211, p. 153-155 et p. 313-316 (1940).

---

SÉANCE DU VENDREDI 10 JANVIER 1941.

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

Sont nommés Membres de la Société :

M<sup>lle</sup> DALTROFF et M. COGAN.

Sont présentés pour être nommés Membres :

M. BALATRE (Paul), Professeur agrégé à la Faculté de Médecine et de Pharmacie, 1, rue Jean-Bart, Lille (Nord), présenté par MM. FLEURY et SCHUSTER.

M. RIVIÈRE (Charles), 17, rue Faraday, Paris (17<sup>e</sup>), présenté par MM. VAVON et G. DUPONT.

La Société a reçu la Thèse de Doctorat de l'Université de Paris de M. Alexandre HALASZ : *Déshydrogénation catalytique des alcools en phase liquide au moyen du nickel réduit*.

Le Président a le regret de faire part du décès de notre collègue Jacques BANCELIN, Membre à vie de notre Société.

M. ROVIRA, au nom de M. PALFRAY et au sien, communique sur *l'identification des nitriles par hydrolyse au moyen de la potasse diéthylène glycolique ou glycérolique*.

L'hydrolyse d'un nitrile au moyen de la potasse diéthylène glycolique ou glycérolique nous permet d'obtenir l'acide correspondant, de l'isoler et de le caractériser soit par son point de fusion,

soit s'il est liquide par un dérivé cristallisé. On peut opérer sur de très petites quantités.

Si le nitrile est mélangé à d'autres corps facilement saponifiables tels que acides, esters, phénols, etc., la méthode s'applique encore à condition de soumettre le mélange à une saponification préalable par la potasse alcoolique pour se débarrasser de ces produits. Le nitrile résiduel est soumis à l'hydrolyse ci-dessus.

Il en résulte la possibilité d'identifier le nitrile dans une huile essentielle.

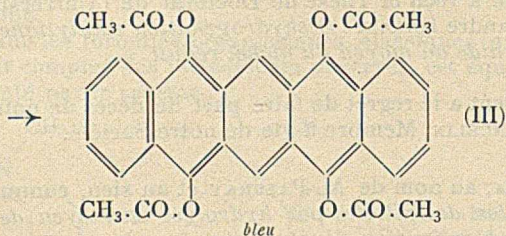
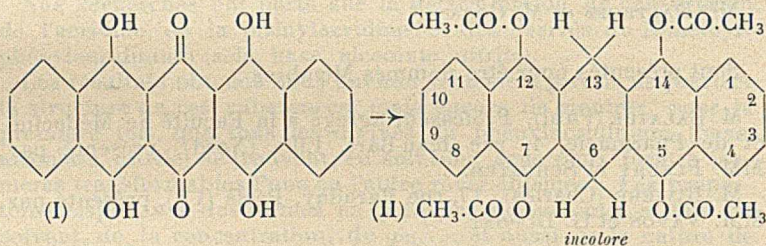
C'est aussi une excellente méthode de préparation des acides à partir des nitriles.

M. Ch. MARSCHALK expose ses recherches dans la série du pentacène.

Dans un travail antérieur (*Bull.* (5) 4, T. 4, 1550, 1545 (1937)) l'auteur a démontré que la réduction acétylante de la pentacène quinone 6.13 et celle de son dérivé tétra-oxhydrilé (I) aboutissaient, de façon inattendue, à l'élimination complète de l'oxygène de la fonction quinonique.

La première est transformée en dihydro-6.13-pentacène, la deuxième en une substance incolore qui avait été provisoirement désignée comme produit C.

Cette dernière a pu être identifiée depuis avec le tétra-acétoxy-dihydro-pentacène (II).



Quoique décrite comme tétracétoxy-pentacène dès 1927, sa constitution exacte de dihydrure a seulement été mise en évidence en 1940 par E. Clar (*Ber. t.* 73, p. 409).

Selon les prévisions de ce chercheur, le tétra-oxypentacène correspondant devrait être un corps bleu ou bleu vert, caractérisé par une grande réactivité, grâce à ses positions méso-actives, mais il estime que selon toute probabilité de pareilles substances ne seraient pas stables.

L'auteur a trouvé que le tétracétate du dihydro-tétra-oxypentacène incolore (produit C) ainsi que le soi-disant tétracétoxy-pentacène de Seka et Sekora (*Monatshefte.*, t. 47, p. 519) se laissent facilement déshydrogéner par simple ébullition prolongée de leur solution nitrobenzénique. Le produit de déshydrogénation (très vraisemblablement le tétra-acétoxy-5.7.12.14-pentacène) (III) cristallise en beaux prismes noir bleu.

Sa solution trichlorobenzénique violet bleu a un spectre analogue à celui du pentacène, mais décalé vers le rouge  $\lambda = 610$ ; 564; 523  $m\mu$  (diffuse) (pentacène  $\lambda = 580$ ; 537; 498  $m\mu$ ). Ses solutions sont photooxydables et rapidement décolorées par l'anhydride maléique.

Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec dégagement d'acide sulfureux, la solution verte coulée dans l'eau donne un précipité bordeaux violacé de dioxy-5.14-pentacène-quinone-7.12.

On ne connaît jusqu'à présent que quelques rares produits de substitution véritables du pentacène, caractérisés par les positions méso-actives de l'hydrocarbure fondamental.

Le nouveau produit décrit est le premier dérivé d'un véritable pentacène oxhydrilé qui ait été préparé.

D'autres applications de la méthode décrite pour la préparation d'acènes substitués peuvent être envisagées.

---

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

---

SÉANCE DU 5 DÉCEMBRE 1940.

*Présidence* de M. QUÉLET, *Président*.

*Renouvellement du bureau*.

Le bureau de la section pour 1941 est ainsi constitué.

*Président* : M. LABAT.

*Vice-Président* : M. GÉNEVOIS.

*Secrétaire* : M. MESNARD.

*Sur les polymères de l'isobutanal* ;  
par M. R. QUÉLET et M<sup>lle</sup> G. SICARD.

Un seul polymère de l'isobutanal est signalé dans la littérature chimique : il s'agit d'un corps solide, fondant à 59°, préparé pour

la première fois par Barbaglia (1), en 1872, par action du chlore sur l'aldéhyde isobutyrique et considéré par cet auteur comme répondant à la formule  $(C_4H_8O)_3$ .

Par la suite, différents chimistes ont obtenu et décrit ce corps (2), mais il semble que tous s'en soient tenus, quant à son degré de condensation, à l'affirmation de Barbaglia et on continue à le désigner sous le nom d'aldéhyde para-isobutyrique.

Si on compare le point de fusion de ce composé à ceux des para-aldéhydes dérivant de l'éthanal, du propanal et du butanal normal, on est frappé par l'écart inexplicable qui se manifeste; le corps envisagé fond à 59° alors que tous les autres sont liquides à la température ordinaire. Le prétendu para-isobutanal se rapproche beaucoup plus des polymères du type méta qui, eux, sont solides et dont les points de fusion sont 246° pour le méta-éthanal, 180° pour le méta-propanal et 173° pour le méta-butanal normal.

Ayant obtenu, d'autre part, un polymère liquide répondant à la formule  $(C_4H_8O)_3$  et qui nous semblait être le véritable para-isobutanal, nous avons été amenés à reprendre l'étude du composé obtenu par Barbaglia.

Ce dernier se prépare très facilement en agitant à 0° l'aldéhyde isobutyrique avec de l'acide phosphorique. Après purification par cristallisation dans l'alcool, on l'obtient sous forme d'aiguilles soyeuses fondant, comme l'indique la littérature, à 59° et bouillant à 194° en subissant une dépolymérisation importante.

La détermination de sa masse moléculaire par cryométrie nous a fourni les résultats suivants :

Solvant	Benzène	Phénol	Nitrobenzène	Thymol
Masse moléculaire trouvée .	79	81	221	376
Calculé.....	$C_4H_8O : 72$	72	$(C_4H_8O)_3 : 216$	$(C_4H_8O)_3 : 360$

En passant en dissolution, ce corps est donc susceptible de subir des modifications moléculaires profondes; si ces mesures ne nous permettent pas de fixer son degré de polymérisation, elles nous montrent, par contre, que nous sommes en présence d'un polymère du type méta-aldéhyde. Ces derniers en effet, qu'il s'agisse du méta-éthanal, du méta-propanal ou du méta-butanal normal présentent ce phénomène, tandis que les polymères para se retrouvent toujours dans ces mêmes solvants sous forme de trimères.

#### Préparation d'un para-isobutanal.

Nous avons obtenu un corps présentant tous les caractères d'un para-isobutanal en saturant à 0° l'aldéhyde isobutyrique par du gaz chlorhydrique et en traitant par du méthylate de sodium, le produit obtenu, préalablement débarrassé de l'excès d'acide chlorhydrique par un léger chauffage dans le vide.

(1) BABBAGLIA, *Ber.*, 1872, 5, 1052.

(2) MARKOWNIKOW et DEMSTCHENKO *Ber.*, 1873, 6, 1176. — FOSSEK, *Monatsh.*, 1881, 2, 616. — FRANCKE et POLLITZER, *Monatsh.*, 1913, 34, 804.

Par distillation sous pression réduite, on isole, avec un rendement de 50 0/0, un liquide à odeur agréable, présentant les constantes suivantes :

$$E_{b_{17}}: 94^{\circ}, \quad d_4^{17} = 0,932, \quad n_D^{17} = 1,4329,$$

*Analyse.* — Trouvé : C, 66,2 ; H, 11,3. — Calculé pour  $(C_2H_8O)_n$ , C, 66,7 H 11,1,

Des cryoscopies effectuées dans différents solvants donnent des résultats concordants :

*Masse moléculaire.* — Trouvé, (benzène) : 221-218-220 ; (nitrobenzène) : 219 ; (thymol) : 223 ; calculé pour  $(C_4H_8O)_3$  : 216.

Enfin, en admettant la formule hexagonale habituellement adoptée pour les para-aldéhydes, on a : R. M. calculée : 60,34 ;

$$-\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d} = 60,15.$$

Chauffé en présence d'une trace d'acide sulfurique, ce corps se dépolymérise et redonne l'isobutanal.

On ne peut, dans la préparation de ce composé, remplacer le méthylate de sodium par l'éthylate ou par la potasse alcoolique ; en traitant par ces réactifs le produit provenant de l'action du gaz chlorhydrique sur l'isobutanal, nous avons obtenu, avec de faibles rendements, des produits à point d'ébullition plus élevé et dont la constitution n'a pas encore été déterminée.

## MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 1. — Contribution à l'étude spectrale des dérivés azotés de quelques aldéhydes et cétones aromatiques.  
II. Oximes, O-benzyl-oximes, N-benzyl-imines; par  
M. Panos GRAMMATICAKIS.

(22.12.1939.)

L'étude de l'absorption dans l'U. V. moyen des oximes, O-benzyl-oximes et N-benzyl-imines des arylaldéhydes et des cétones mixtes a montré que :

1° Les oximes et leurs dérivés O-benzylés possèdent des spectres d'absorption sensiblement identiques, à une faible différence près dans la position des bandes;

2° Les oximes et les N-benzyl-imines absorbent dans la même région spectrale et la forme de leurs courbes présente une certaine analogie;

3° Les spectres d'absorption des oximes et des O-benzyl-oximes du benzaldéhyde et de la propiophénone changent d'une façon importante par la substitution d'un H en ortho sur le noyau par un groupe  $\text{CH}_3$  ou  $\text{CH}_3\text{O}$ , les substitutions en méta et para étant en général sans grande influence.

L'irradiation U. V. des oximes et de leurs dérivés, en vue de provoquer une stéréomutation, a fourni des résultats positifs seulement dans le cas des deux oximes stéréoisomères de l'*o*-méthylbenzaldéhyde pour lesquelles a été observée une stéréomutation réversible.

L'examen des modifications que subit le spectre d'absorption dans l'U.-V. moyen du chromophore complexe  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}=\text{NH}$  par le remplacement des divers H par différents radicaux, m'a conduit à étudier les spectres d'absorption des produits de condensation des aldéhydes et des cétones aromatiques des types  $\text{Ar}\cdot\text{CHO}$  et  $\text{Ar}\cdot\text{CO}\cdot\text{R}$  ( $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$ ) avec les bases  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_2\cdot\text{OH}$ ,  $\text{NH}_2\cdot\text{NH}_2$  et quelques-uns de leurs dérivés.

Dans un mémoire précédent, j'ai étudié les spectres d'absorption des produits de condensation des aldéhydes et des cétones précédentes avec les dérivés de l'hydrazine couramment utilisés pour l'identification de ces corps carbonylés, c'est-à-dire la phénylhydrazine et la semicarbazide; je n'ai pas utilisé l'hydrazine elle-même, les hydrazones étant des corps très difficilement accessibles à l'état optiquement pur.

Le présent mémoire sera consacré à l'étude de l'absorption dans l'U. V. moyen des oximes des aldéhydes et des cétones employés dans l'étude précédente ainsi que des dérivés O-benzylés de ces oximes et des imines benzylées de quelques arylaldéhydes. De plus j'ai étudié les effets d'irradiation U. V. de toutes ces oximes et de leurs dérivés.



Les oximes étudiées et leurs dérivés O-benzylés possèdent des spectres d'absorption sensiblement identiques à une faible différence près dans la position des bandes. Ce qui indique que les oximes et leurs dérivés O-benzylés possèdent la même structure (1).

Les imines N-benzylées et les oximes d'un même aldéhyde absorbent dans la même région spectrale et la forme de leurs courbes présente une certaine analogie.

En ce qui concerne les variations du spectre d'absorption dans l'U. V. du chromophore complexe  $C_6H_5, CH=N_X$  ( $X=OH, O.CH_2.C_6H_5, CH_2C_6H_5$ ) provoquées par le remplacement des divers H du noyau ainsi que de l'H du carbone du groupe  $C=N$ , elles sont analogues à celles observées dans le cas des phénylhydrazones et des semicarbazones des mêmes corps carbonylés. C'est ainsi que :

Dans le cas des dérivés azotés du benzaldéhyde, la substitution de l'H en position ortho sur le noyau benzénique par un radical  $CH_3$  ou  $CH_3O$  provoque un effet bathochrome plus grand pour le  $CH_3O$  que pour le  $CH_3$ . Par contre, dans le cas des dérivés azotés correspondants (oximes et O-benzyloximes) de la propiophénone le remplacement de l'H en ortho par un  $CH_3$  a pour conséquence un effet hypsochrome, mais, si l'H est remplacé par un  $CH_3O$ , l'effet est bathochrome comme dans le cas des dérivés azotés du benzaldéhyde.

Les substitutions de l'H en positions méta et para sur le noyau par les radicaux  $CH_3$  et  $CH_3O$  sont accompagnées d'une modification de couleur, consistant généralement en un faible déplacement de l'absorption vers le visible.

Le remplacement de l'H du carbone du groupe  $CH=N-$  par un radical  $C_2H_5$  (passage des dérivés des aldéhydes  $Ar.CHO$  à ceux des éthylcétones  $Ar.CO.C_2H_5$ ) est accompagné d'un effet hypsochrome lequel est plus fort pour les dérivés orthosubstitués.

Enfin, l'absorption des dérivés azotés provenant d'un même corps carbonylé (aldéhyde ou cétone) se rapproche de l'ultra violet dans l'ordre suivant :

Phénylhydrazone, semicarbazone, O-benzyloxime, oxime et benzylimine.

L'irradiation U. V. des oximes et de leurs dérivés, en vue de provoquer une stéréomutation, m'a fourni des résultats positifs seulement dans le cas des deux oximes stéréoisomères de l'orthométhylbenzaldéhyde, pour lesquelles j'ai constaté une stéréomutation réversible.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE.

### A. — Mesures d'absorption.

Toutes les déterminations spectrales ont été effectuées sur les solutions alcooliques des substances étudiées aux concentrations de N/100, N/1.000 et N/10.000.

Les courbes d'absorption ont été tracées en portant en ordonnées les logarithmes du coefficient d'absorption et en abscisses les fréquences (avec indications des longueurs d'ondes correspondantes).

## I. Spectres d'absorption des aldoximes.

(Ar. CH=N.OH)

Nous avons mesuré l'absorption des méthylbenzaldoximes (*o*, *m*, *p*) et des méthoxybenzaldoximes (*o*, *m*, *p*).

La figure I contient les courbes d'absorption des oximes de l'*o*-méthylbenzaldéhyde (courbe 1), du *m*-méthylbenzaldéhyde

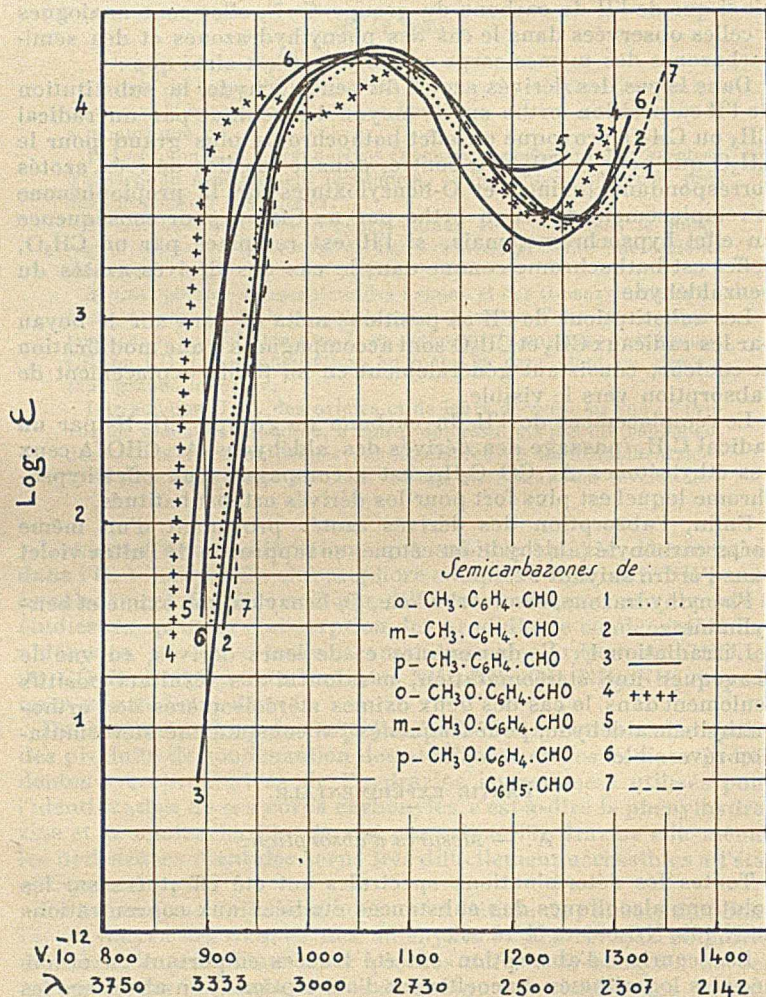


Fig. I

(courbe 2), du *p*-méthylbenzaldéhyde (courbe 3) et du benzaldéhyde (courbe 7) (\*).

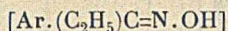
Si l'on examine ces courbes, on constate que l'introduction d'un groupe  $\text{CH}_3$  sur le noyau benzénique provoque un faible déplacement de l'absorption vers le visible sans que la forme des bandes subisse de changement appréciable, ce qui est l'effet normal d'une telle substitution (2). Les courbes d'absorption de ces oximes se déplacent vers l'ultra-violet et dans l'ordre :

*o*-méthylbenzaldoxime, *m*-méthylbenzaldoxime, *p*-méthylbenzaldoxime.

Sur cette même figure se trouvent tracées les courbes de l'*o*-méthoxybenzaldoxime (courbe 4), de la *m*-méthoxybenzaldoxime (courbe 5), et de la *p*-méthoxybenzaldoxime (courbe 6).

La substitution d'un groupe  $\text{CH}_3\text{O}$  à un H du noyau provoque également un effet bathochrome, mais plus important que dans le cas du groupe  $\text{CH}_3$ . De plus, la forme des bandes du dérivé paraméthoxylé est notablement différente de celle de ses isomères.

## II. Spectres d'absorption des cétoximes.



Nous avons étudié les méthylpropiophénone-oximes (*o*, *m*, et *p*) et les méthoxypropiophénone-oximes (*o*, *m* et *p*).

Sur la figure II se trouvent tracées les courbes de l'*o*-méthylpropiophénone-oxime (P. F. 48°, courbe 1; P. F. 83°, courbe 2), de la *m*-méthylpropiophénone-oxime (courbe 3), de la *p*-méthylpropiophénone-oxime (courbe 4), de l'*o*-méthoxypropiophénone-oxime (courbe 5), de la *m*-méthoxypropiophénone-oxime (courbe 6), de la *p*-méthoxypropiophénone-oxime (courbe 7) et de la propiophénone-oxime (courbe 8).

De façon générale, si l'on compare l'absorption d'une aldoxime à celle de la cétoxime qui en dérive par remplacement d'un radical  $\text{C}_2\text{H}_5$  à l'H fixé sur le carbone faisant partie du groupe fonctionnel, on observe que la courbe d'absorption de la cétoxime se trouve plus loin du visible que celle de l'aldoxime. Cette variation d'absorption est analogue à celle qui se manifeste dans le cas du styrène et de ses dérivés alcoylés (3).

Sauf en ce qui regarde l'*o*-méthylpropiophénone-oxime (qui existe sous les deux formes stéréoisomères fondant respectivement à 48° et 83°) la substitution sur le noyau d'un H par un groupe  $\text{CH}_3$  et  $\text{CH}_3\text{O}$  a comme conséquence un déplacement de l'absorption vers le visible. Cet effet bathochrome est, comme dans la série des aldoximes, plus important pour les dérivés méthoxylés.

La forme P. F. 83° de l'*o*-méthylpropiophénone-oxime diffère

(\*) Les spectres des oximes et O-benzyl-oximes du benzaldéhyde et de la propiophénone ont été empruntés à M<sup>me</sup> RAMART-LUCAS et M. HOCH (1).

relativement peu de la forme stéréoisomère P. F. 48° de la même oxime en ce qui concerne leurs spectres d'absorption. Cette différence consiste surtout en ce que la courbe d'absorption de l'isomère fondant à 48° se trouve située plus près du visible et possède une intensité plus grande que l'isomère fondant à 83°, la forme des bandes étant sensiblement la même, en accord avec les constatations déjà faites sur la différence de couleur des stéréoisomères.

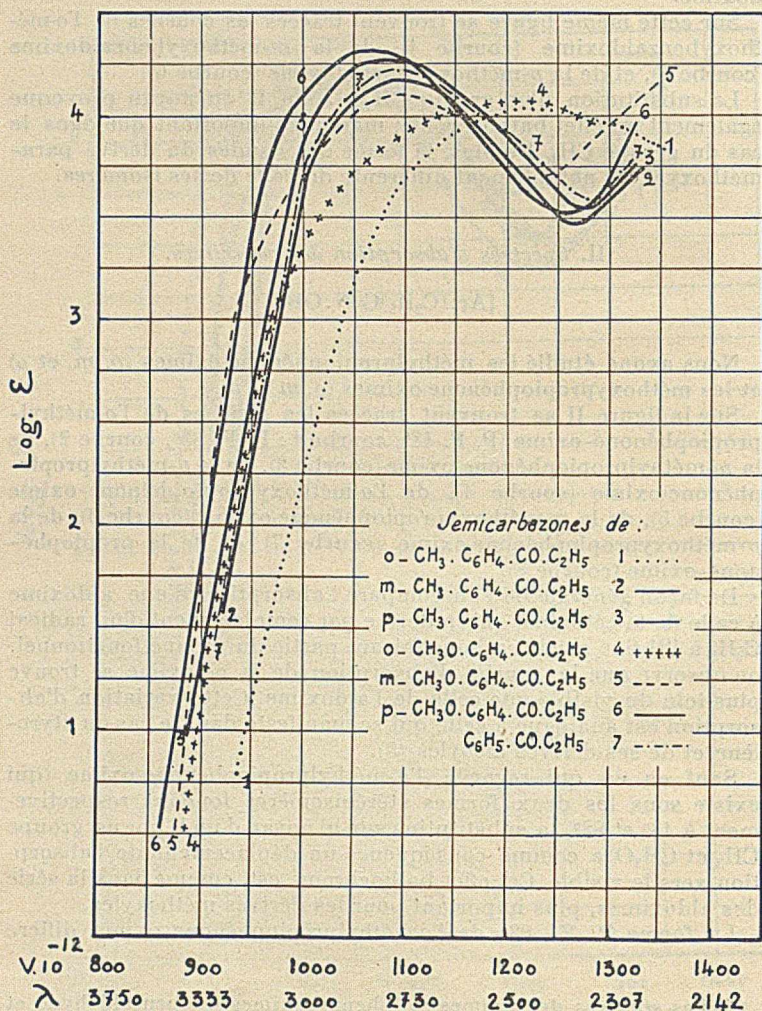


Fig. II.

## III. Spectres d'absorption des dérivés des oximes.

[Ar. CH=N.O.CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; Ar.(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)C=N.O.CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]

Les oximes O-benzylées des substances suivantes ont été étudiées : méthylbenzaldéhydes (*o*, *m* et *p*), méthoxybenzaldéhydes (*o*, *m* et *p*), méthylpropiophénones (*o*, *m* et *p*), et méthoxypropiophénones (*o*, *m* et *p*).

La figure III contient les courbes des oximes O-benzylées de l'*o*-méthylbenzaldéhyde (courbe 1), du *m*-méthylbenzaldéhyde (courbe 2), du *p*-méthylbenzaldéhyde (courbe 3), de l'*o*-méthoxybenzaldéhyde (courbe 4), du *m*-méthoxybenzaldéhyde (courbe 5), du *p*-méthoxybenzaldéhyde (courbe 6) et du benzaldéhyde (courbe 7).

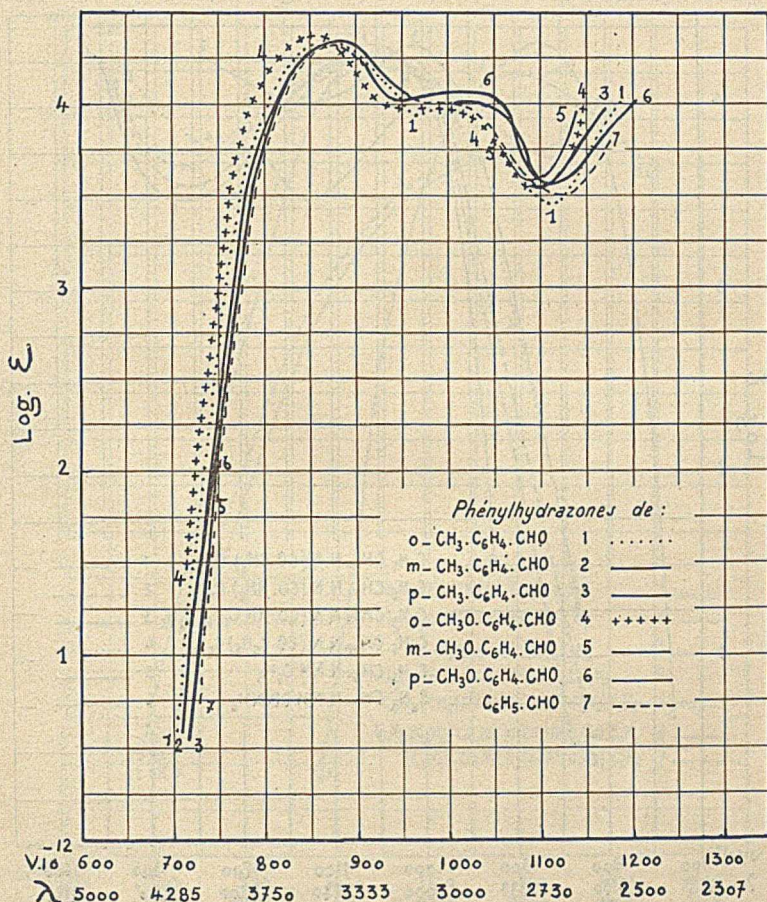


Fig. III

La figure IV contient les courbes d'absorption des oximes O-benzylées de l'*o*-méthylpropiophénone (courbe 1), de la *m*-méthylpropiophénone (courbe 2), de la *p*-méthylpropiophénone (courbe 3), de l'*o*-méthoxypropiophénone (courbe 4), de la *m*-méthoxypropiophénone (courbe 6) et de la propiophénone (courbe 7).

L'étude spectrale de ces dérivés O-benzylés des oximes montre que la substitution de l'H du OH du groupe C=N.OH par le radical benzyle est accompagnée d'un faible déplacement des bandes d'absorption vers le visible et d'une légère augmentation du coefficient d'absorption sans que la forme des courbes d'absorption soit changée.

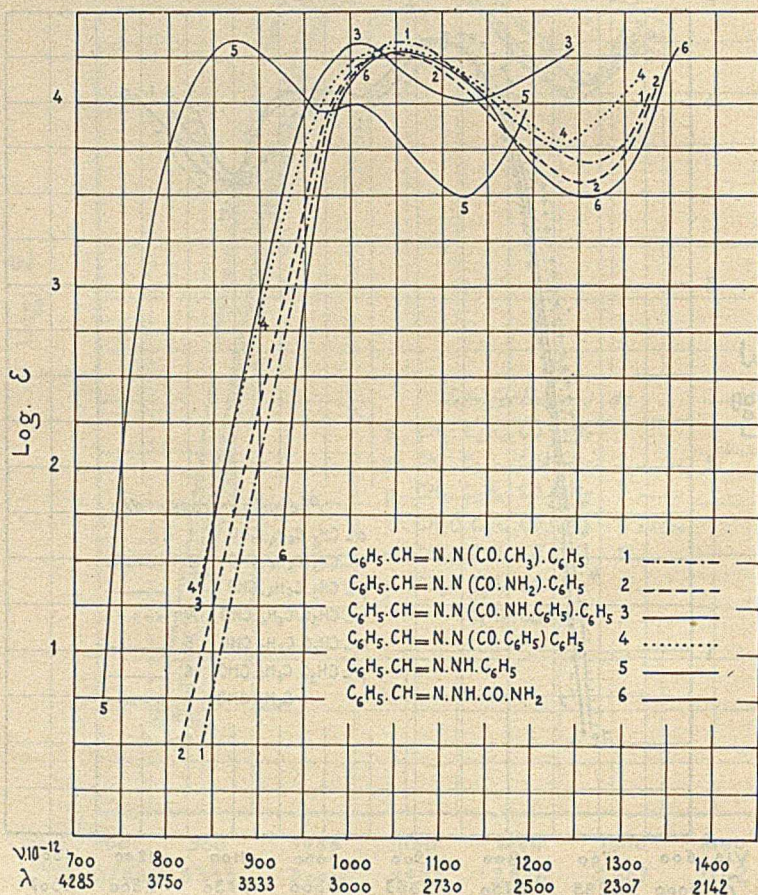


Fig. IV

IV. Spectres d'absorption des *N*-Benzyl-arylaldimines.(Ar. CH=N · CH<sub>2</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)

Afin d'étudier l'influence, au point de vue de l'absorption de la substitution de l'H lié à l'azote du groupe =C=NH par un OH ou un NH<sub>2</sub>, je devais préparer à l'état optiquement pur les imines des corps carbonylés étudiés précédemment. Mais l'obtention de ces imines à l'état optiquement pur étant difficile, j'ai dû les remplacer par leurs dérivés benzylés plus stables et plus faciles à purifier.

J'ai mesuré l'absorption des *N*-benzyl-imines du *p*-méthylbenzaldéhyde (figure V, courbe 1) et du *p*-méthoxybenzaldéhyde (figure V, courbe 2). En comparant ces courbes avec celles des oximes du *p*-méthylbenzaldéhyde (figure V, courbe 3) et du *p*-méthoxybenzal-

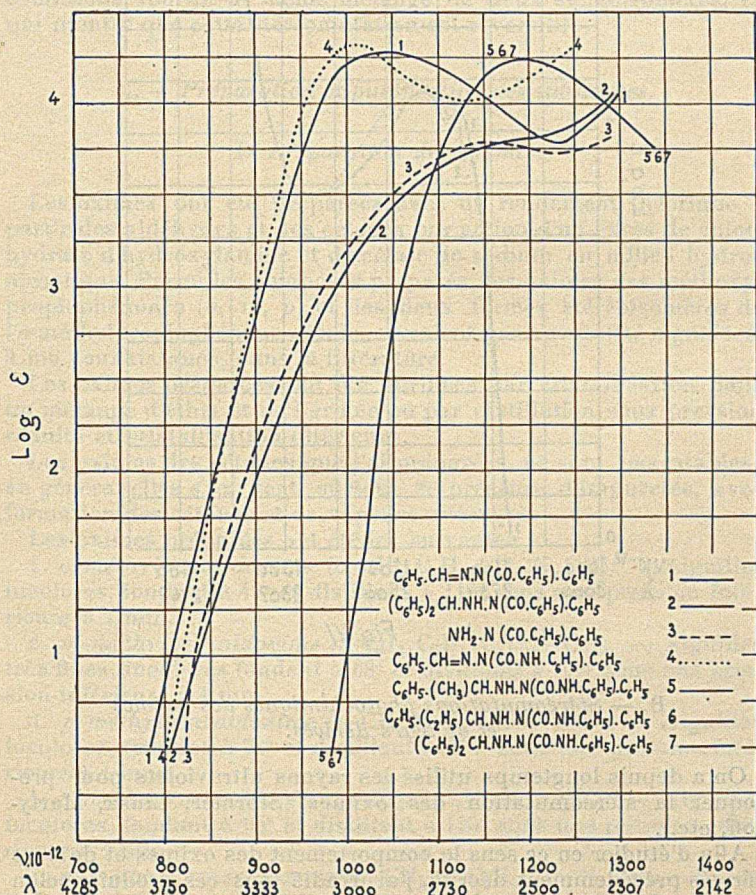


Fig. V

déhyde (figure V, courbe 4), on constate que les oximes et les N-benzyl-imines d'un même aldéhyde absorbent dans la même région spectrale et que la forme de leurs courbes présente une certaine analogie, comme il était à prévoir d'après l'analogie des courbes d'absorption de la benzylamine (figure VI, courbe 1) et de l'O-benzyl-hydroxylamine (figure VI, courbe 2).

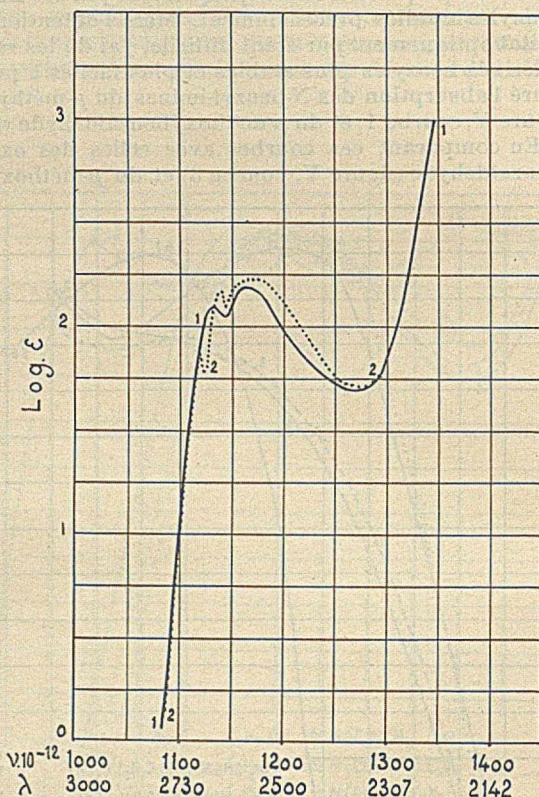


Fig. VI

B. — *Stéréomutations photochimiques des oximes et de leurs dérivés.*

On a depuis longtemps utilisé les rayons ultraviolets pour provoquer la stéréomutation des oximes (Störmer, Ciusa, Marty-noff, etc.).

Afin d'étudier en ce sens le comportement des oximes et de leurs dérivés précédemment décrits, j'ai irradié tous ces produits selon la technique suivante : Une solution alcoolique saturée à 30° du produit, contenue dans un tube de quartz, est exposée pendant 5 à



15 jours à la lumière totale d'une lampe à vapeur de mercure, système Georges, alimentée par un courant continu de 115 volts. On place le tube de quartz à une distance d'au moins 60 cm. de la source lumineuse, afin d'éviter tout échauffement excessif de la substance. L'irradiation terminée, on traite le contenu du tube, comme à l'ordinaire, en évitant de chauffer au-dessus de 30°-40° au cours de différents traitements chimiques.

L'irradiation des oximes a été le plus souvent accompagnée de décomposition et de résinification plus ou moins importantes. Dans le cas des *N*-benzyl-aryldoximes (très sensibles à la chaleur) la résinification et la décomposition sont totales.

L'unique cas où j'ai pu obtenir un résultat positif est celui de l'*o*-méthylpropiophénone-oxime. En effet, l'irradiation des deux formes (P. F. 83°; P. F. 48°) de cette oxime effectuée dans les mêmes conditions, fournit le même mélange de deux stéréoisomères, ce qui montre que cette stéréomutation est réversible.

### C. — Préparation et purification des substances.

#### I. Préparation des oximes.

Les oximes ont été préparées avec un rendement théorique à partir des aldéhydes et des cétones par action d'un excès de chlorhydrate d'hydroxylamine et d'acétate de sodium en milieu hydro-alcoolique. Parmi les composés préparés, les oximes des méthoxypropiophénones (*o*, *m*, *p*) et les deux formes stéréoisomères de l'*o*-méthylpropiophénone-oxime, n'avaient pas encore été signalées, à ma connaissance, dans la littérature.

Les oximes préparées ont été purifiées par cristallisation dans un mélange d'éther et de ligroïne ou par distillation sous pression réduite et cristallisation ultérieure.

Les oximes des cétones que j'ai préparées, ne sont pas stables; en général elles s'oxydent, surtout en présence d'impuretés, avec formation des cétones et de vapeurs nitreuses.

Les oximes préparées ont été les suivantes :

1. *o*-méthylbenzaldoxime (*o*-CH<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH=N.OH). — Aiguilles incolores, fondant à 49° et distillant à 112° sous une pression inférieure à 1 mm.

2. *m*-méthylbenzaldoxime (*m*-CH<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH=N.OH). — Aiguilles très fines, incolores fondant à 63° et distillant à 108° sous une pression inférieure à 1 mm.

3. *p*-méthylbenzaldoxime (*p*-CH<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH=N.OH). — Aiguilles incolores, fondant à 78° et distillant à 117° sous une pression inférieure à 1 mm.

4. *o*-méthoxybenzaldoxime (*o*-CH<sub>3</sub>.O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH=N.OH). — Aiguilles incolores, fondant à 95° et distillant à 125° sous une pression inférieure à 1 mm.

5. *m*-méthoxybenzaldoxime (*m*-CH<sub>3</sub>.O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH=N.OH). — Brady et Dunn (4) ont préparé la forme anti de cette oxime fondant à 39-40°, en mélangeant une molécule de *m*-méthoxybenzaldéhyde,

une molécule et quart de chlorhydrate d'hydroxylamine et deux molécules de soude caustique en milieu hydroalcoolique. Ces savants ont obtenu également, la forme syn (huile) par traitement du chlorhydrate de la forme anti avec une solution de carbonate de sodium; ils ont constaté que cette forme huileuse, après 4 jours de dessiccation sur de la potasse caustique, se transforme en forme anti. La *m*-méthoxybenzaldoxime, préparée par la méthode générale ci-dessus, est une huile visqueuse, incolore, qui distille à 151° sous 4 mm.; elle se conserve pendant des années. J'ai tenté de transformer cette forme huileuse en forme solide, en opérant suivant les conditions indiquées par Brady et Dunn, mais sans résultat.

6. *o*-méthylpropiophénone-oxime [*o*-CH<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)C=N.OH]. — On obtient cette oxime par cristallisation fractionnée dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole sous les deux formes fondant respectivement à 83° et à 48°.

Analyse. — P. F. 83°	Trouvé	N 8,70	Calculé pour C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> ON	N 8,59
Forme. — P. F. 48°	—	8,65	—	8,59

On a vu précédemment qu'on peut transformer l'une des formes en l'autre par irradiation ultraviolette. Cette stéréomutation est réversible.

7. *m*-méthylpropiophénone-oxime [*m*-CH<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)C=N.OH]. — Aiguilles incolores, fondant à 69° et distillant à 130° sous une pression inférieure à 1 mm.

8. *p*-méthylpropiophénone-oxime [*p*-CH<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)C=N.OH]. — Prismes incolores, fondant à 89° et distillant à 133° sous une pression inférieure à 1 mm.

9. *o*-méthoxypropiophénone-oxime [*o*-CH<sub>3</sub>O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)C=N.OH]. — Prismes incolores, fondant à 92° et distillant à 140° sous une pression inférieure à 1 mm.

Analyse. —	Trouvé	N 7,89	Calculé pour C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> O <sub>2</sub> N	N 7,82
------------	--------	--------	---	--------

10. *m*-méthoxypropiophénone-oxime [*m*-CH<sub>3</sub>O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)C=N.OH]. — C'est une huile visqueuse, incolore, qui distille à 133° sous une pression inférieure à 1 mm.

Analyse. —	Trouvé	N 7,82	Calculé pour C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> O <sub>2</sub> N	N 7,82
------------	--------	--------	---	--------

11. *p*-méthoxypropiophénone-oxime [*p*-CH<sub>3</sub>O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)C=N.OH]. — Prismes incolores, fondant à 75° et distillant à 145° sous une pression inférieure à 1 mm.

Analyse. —	Trouvé	N 7,85	Calculé pour C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> O <sub>2</sub> N	N 7,82
------------	--------	--------	---	--------

## II. Préparation des *O*-benzyl-oximes.

Pour obtenir les *O*-benzyl-aldoximes on fait agir à froid une molécule d'aldéhyde sur une molécule d'*O*-benzyl-hydroxylamine. Puis on termine la réaction par un court chauffage au bain-marie.

Les *O*-benzyl-cétooximes ne se forment pas aussi facilement. Pour les préparer on chauffe un mélange équimoléculaire de la cétone

et de l'O-benzyl-hydroxylamine, en solution benzénique ou alcoolique, au bain-marie pendant un temps qui varie de 4 à 8 heures. Il est possible d'accélérer la réaction en éliminant l'eau à mesure de sa formation par distillation partielle du solvant (benzène).

Le produit de la réaction, traité comme d'habitude, est distillé sous pression réduite. Le rendement est presque quantitatif.

Les O-benzyl-oximes sont plus stables que les oximes correspondantes.

L'O-benzyl-hydroxylamine ( $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot NH_2$ ) a été préparée selon la méthode de Behrend et Leuchs (5). Cette substance pure (régénérée de son chlorhydrate purifié préalablement dans un mélange d'alcool absolu et d'éther) distille à  $113^\circ$  sous 28 mm.;  $Eb_{13} : 92^\circ$ .

J'ai préparé par cette méthode les O-benzyl-oximes suivantes :

1. *O-benzyl-o-méthylbenzaldoxime* ( $o-CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH=N \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ ).

— Liquide mobile, incolore, distillant à  $135^\circ$  sous 3 mm.

Analyse. — Trouvé N 6,27 Calculé pour  $C_{15}H_{15}ON$  N 6,22

2. *O-benzyl-m-méthylbenzaldoxime* ( $m-CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH=N \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ ).

— Liquide mobile, incolore, qui distille à  $195^\circ$  sous 16 mm.

Analyse. — Trouvé N 6,23 Calculé pour  $C_{15}H_{15}ON$  N 6,22

3. *O-benzyl-p-méthylbenzaldoxime* ( $p-CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH=N \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ ).

— Liquide mobile, incolore, distillant à  $180^\circ$  sous 6 mm.

Analyse. — Trouvé N 6,28 Calculé pour  $C_{15}H_{15}ON$  N 6,22

4. *O-benzyl-o-méthoxybenzaldoxime*

( $o-CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH=N \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ ). —

Liquide mobile, incolore, distillant à  $180$  sous 4 mm.

Analyse. — Trouvé N 5,80 Calculé pour  $C_{15}H_{15}O_2N$  N 5,80

5. *O-benzyl-m-méthoxybenzaldoxime*

( $m-CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH=N \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ ). —

Liquide incolore, distillant à  $170^\circ$  sous 1 mm.

Analyse. — Trouvé N 5,83 Calculé pour  $C_{15}H_{15}O_2N$  N 5,80

6. *O-benzyl-p-méthoxybenzaldoxime*

( $p-CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH=N \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ ). —

Cristallisée dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole (ou dans l'alcool dilué), elle se présente sous forme de feuillets incolores fondant à  $46^\circ,5$ .

Elle a été obtenue également par action du chlorure de benzyle sur la *p*-méthoxybenzaldoxime sodée à l'aide d'éthylate de sodium. A côté de l'O-benzyl-*p*-méthoxybenzaldoxime qui constitue le produit principal de la réaction, on obtient, avec un rendement insignifiant, la N-benzyl-*p*-méthoxybenzaldoxime.

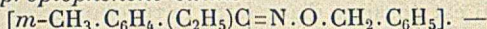
7. *O-benzyl-o-méthylpropiophénone-oxime*

( $o-CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot (C_2H_5)C=N \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ ). —

Liquide mobile, incolore, distillant à  $160^\circ$  sous 5 mm.

Analyse. — Trouve N 5,39 Calculé pour  $C_{17}H_{19}ON$  N 5,53

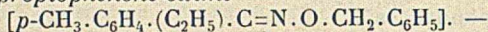
8. *O-benzyl-m-méthylpropiophénone-oxime*



Liquide mobile, incolore, distillant à 155° sous 3 mm.

Analyse. — Trouvé N 5,57 Calculé pour  $C_{17}H_{19}ON$  N 5,53

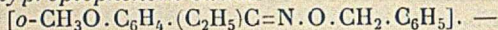
9. *O-benzyl-p-méthylpropiophénone-oxime*



Liquide mobile, incolore, distillant à 164° sous 5 mm.

Analyse. — Trouvé N 5,60 Calculé pour  $C_{17}H_{19}ON$  N 5,53

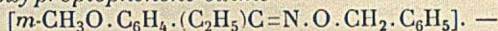
10. *O-benzyl-o-méthoxypropiophénone-oxime*



Liquide mobile, incolore, distillant à 170° sous 5 mm.

Analyse. — Trouvé N 5,29 Calculé pour  $C_{17}H_{19}O_2N$  N 5,20

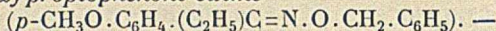
11. *O-benzyl-m-méthoxypropiophénone-oxime*



Liquide mobile, incolore, distillant à 172° sous 5 mm.

Analyse. — Trouvé N 5,14 Calculé pour  $C_{17}H_{19}O_2N$  N 5,20

12. *O-benzyl-p-méthoxypropiophénone-oxime*



Cristallisé dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, elle se présente sous forme d'aiguilles incolores fondant à 76° et distillant à 210° sous 5 mm.

Elle a été obtenue également par action du chlorure de benzyle sur la *p*-méthoxypropiophénone-oxime sodée au moyen de l'éthylate de sodium. On obtient comme produit secondaire en quantités minimales la *N*-[ $\alpha$ -(*p*-méthoxyphényl)-propyl]-benzaldoxime.

Analyse. — Trouvé N 5,23 Calculé pour  $C_{17}H_{19}O_2N$  N 5,20

### III. Préparation des *N*-benzyl-imines.

Les aldéhydes réagissent aisément avec la benzylamine, comme avec les autres bases étudiées précédemment. On effectue la condensation de la benzylamine (1 mol.) et de l'aldéhyde (1 mol.) en milieu étheré ou benzénique, en complétant la réaction par un court chauffage au bain-marie. Puis on traite le produit de la réaction comme d'habitude et l'on distille sous pression réduite. Le rendement est presque quantitatif. Les aldimines *N*-benzylées se conservent mal: elles jaunissent avec le temps. Les cétones réagissent plus difficilement. Pour les obtenir on utilise la technique employée pour la préparation des cétoximes *O*-benzylées. Le produit distillé sous pression réduite est coloré légèrement en jaune (par suite sans doute de la présence d'impuretés).

La benzylamine ( $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ ) a été obtenue par réduction à l'aide de sodium (14 at.) et de l'alcool éthylique absolu (quantité égale à 6 fois le poids de Na utilisé) de la benzaldoxime (1 mol.) fraîchement distillée. Le rendement est presque théorique. On

obtient la base pure en la libérant de son chlorhydrate préalablement purifié par cristallisation dans un mélange d'alcool absolu et d'éther. Eb<sub>14</sub> : 75°.

J'ai préparé par la méthode décrite ci-dessus les corps suivants :

1. *N-benzyl-o-méthylbenzaldimine* (*o*-CH<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH=N.CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). — Liquide mobile, incolore, distillant à 154° sous une pression inférieure à 1 mm.

Analyse. — Trouvé N 6,81      Calculé pour C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N      N 6,69

2. *N-benzyl-m-méthylbenzaldimine* (*m*-CH<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH=N.CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). — Liquide mobile, incolore, distillant à 155° sous une pression inférieure à 1 mm.

Analyse. — Trouvé N 6,80      Calculé pour C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N      N 6,69

3. *N-benzyl-p-méthylbenzaldimine* (*p*-CH<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH=N.CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). — Liquide mobile, incolore, distillant à 162° sous une pression inférieure à 1 mm.

Analyse. — Trouvé N 6,75      Calculé pour C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N      N 6,69

4. *N-benzyl-o-méthoxybenzaldimine* (*o*-CH<sub>3</sub>O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH=N.CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). — Liquide mobile, à peine jaunâtre, distillant à 170° sous une pression inférieure à 1 mm.

Analyse. — Trouvé N 6,17      Calculé pour C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>ON      N 6,22

5. *N-benzyl-m-méthoxybenzaldimine*

(*m*-CH<sub>3</sub>O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH=N.CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). —

Liquide mobile, incolore, distillant à 164° sous une pression inférieure à 1 mm.

Analyse. — Trouvé N 6,30      Calculé pour C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>ON      N 6,22

6. *N-benzyl-p-méthoxybenzaldimine*

(*p*-CH<sub>3</sub>O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH=N.CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). —

Cristallisée dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, elle se présente sous forme d'aiguilles incolores, fondant à 40° et distillant à 204° sous une pression inférieure à 1 mm.

7. *N-benzyl-o-méthylpropiophénone-imine*

[*o*-CH<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)C=N.CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]. —

Liquide jaunâtre distillant à 162° sous une pression inférieure à 1 mm. Je n'ai pas pu préparer ce corps optiquement pur.

Analyse. — Trouvé N 5,95      Calculé pour C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>N      N 5,90

Je n'ai pas préparé les autres cétimines N-benzylées pour la raison que leur obtention à l'état optiquement pur est très difficile et que leur oxydation en cétoïmes-N-benzylées n'a pas donné les résultats cherchés.

#### BIBLIOGRAPHIE

- (1) M<sup>me</sup> RAMART-LUCAS et HOCH, *Bull. Soc. Chim.* 1938, 5, 993.
- (2) M<sup>me</sup> RAMART-LUCAS, *Bull. Soc. Chim.*, 1936, 3, 732.
- (3) M<sup>me</sup> RAMART-LUCAS, *C. R.*, 1934, 498, 267.
- (4) BRADY et DUNN, *J. Chem. Soc. London*, 1914, 105, 2409.
- (5) BEHREND et LEUCHS, *Lieb. Ann.*, 1890, 257, 206.

(Laboratoire de Chimie Organique à la Sorbonne.)

**N° 2. — Note de laboratoire. A propos du Micro-Dumas. Sur un dispositif simple permettant avec sécurité de supprimer l'intervention du Kipp; par Ch. O. GUILLAUMIN (1).**

(20. 3. 1940)

Si, ayant en vue le dosage de l'azote des composés organiques par le Micro-Dumas, il arrive qu'on ne parvienne pas à produire du gaz carbonique suffisamment pur à l'aide du Kipp classiquement conseillé, le dispositif réalisé par l'auteur à l'aide d'un tube rempli de bicarbonate de sodium et d'une soupape compte-bulles permet d'exécuter ce dosage immédiatement et en toute sécurité; sans la préparation préalable et parfois fastidieuse de cet appareil, néfaste s'il n'est parfait, qu'est le Kipp.

On reconnaît généralement que le dosage de l'azote par le Micro-Dumas est l'une des opérations le plus facilement réalisables de celles de la microanalyse élémentaire; il comporte toutefois une condition préalable essentielle : celle de disposer d'une réserve d'anhydride carbonique, petite si l'on veut, pourvu que ce gaz y soit à un état de pureté suffisante pour être pratiquement absorbable en totalité par la lessive de potasse; sinon de grossières erreurs ôtent toute signification aux mesures.

Certains opérateurs affirment n'avoir jamais d'ennuis quand ils demandent l'anhydride carbonique à un appareil de Kipp et ce n'est pas pour eux que la présente note est rédigée; mais il en est d'autres qui, bien qu'ayant pâli sur les textes de Pregl (\*) ou de Friedrich (\*\*), avouent n'avoir jamais pu arriver à obtenir par ce moyen un gaz satisfaisant; et il leur semble parfois que la situation est sans issue, parce que, même en accouplant deux de ces appareils de Kipp, dispositif conseillé par Friedrich comme protection supplémentaire, on constate peu à peu que, si la qualité de l'anhydride carbonique s'améliore, la concentration de l'acide chlorhydrique diminue et cette dernière est souvent devenue insuffisante avant que la première ait été assez poussée pour servir à quelque chose, ce qui met fin à la poursuite. Nous attribuons cette lacune à certaines qualités de marbre qui nous semblent retenir des gaz occlus d'une façon particulièrement persistante, quels que soient les traitements destinés à les en débarrasser : chauffage dans l'eau, vide, etc...; si bien que ces gaz ne sont libérés qu'au fur et à mesure de la dissolution totale des fragments de marbre.

C'est pour s'affranchir de cette sujétion que nous avons eu recours au dispositif décrit plus loin. On sait depuis longtemps en macroanalyse que divers auteurs ont utilisé pour la production

(1) Pli cacheté n° 815 ouvert à la Séance du 26 avril 1940.

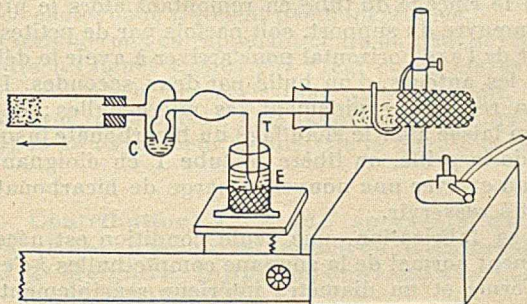
(\*) F. PREGL. La microanalyse quantitative, traduction française de G. Welter. Les Presses Universitaires, 1923.

(\*\*) A. FRIEDRICH. La pratique de la microanalyse organique quantitative, traduction française de A. Lacourt, Dunod, 1939.

d'anhydride carbonique la décomposition par la chaleur soit du bicarbonate de sodium, soit celle du carbonate de manganèse ; en microanalyse, M. Frèrejacque, qui nous a aimablement conseillé en la circonstance, recourt également au premier de ces composés placé dans un tube à l'origine du tube à combustion et chauffé par une microflamme ; Dubsy (\*) a également conseillé un dispositif analogue. Cependant à l'échelle microanalytique, ce procédé a deux inconvénients : (a) le premier est d'obliger à effectuer la combustion sous un courant constant de gaz carbonique, ce qui est parfois gênant pour conduire la marche de la combustion, où le moyen le plus sûr de ne pas la précipiter à l'excès est de régler le chauffage sur le dégagement gazeux dans l'azotomètre ; (b) le second réside dans le retard des variations du dégagement de ce gaz par rapport à celle du chauffage ; si bien que, à moins d'une très grande habitude et d'une augmentation marquée de la durée des opérations, l'opérateur risque d'osciller entre des débits trop rapides (avec des erreurs par excès) ou trop lents (avec des erreurs par défaut), soit deux conditions également peu favorables à la bonne marche d'une analyse.

Nous avons réussi à conserver l'avantage de la pureté de l'anhydride carbonique obtenu du bicarbonate, tout en réglant le débit gazeux à volonté par le dispositif représenté ci-après :

Celui-ci est composé du tube générateur, soit un tube à essais d'un diamètre de 10 mm. en Pyrex contenant de 5 à 6 g. de  $\text{CO}_3\text{NaH}$ , dont en général à peine la moitié est nécessaire ; à ce tube entouré d'un petit manchon mobile de toile métallique est fixé par un bouchon en caoutchouc bien étanche une *soupape compte-bulles*, branchée elle-même sur le tube à combustion. Cette soupape est constituée, outre le micro-compte-bulles précédé d'une petite olive destinée à parer aux retours d'eau, par un tube T plongeant dans une petite éprouvette contenant du mercure sur une épaisseur de 2 à 3 cm., surmonté d'environ 1 à 3 cm. d'eau.



La plongée du tube dans ces divers liquides est commandée par un support à vis semi-micrométrique, ou à défaut en posant l'éprouvette sur un plan incliné mobile, réalisée par une planchette sciée

(\*) Microanalyse élémentaire quantitative simplifiée, Publications de la Faculté des Sciences de l'Université Masaryk, Brno, 1922.

en biseau; ses variations sont destinées à compenser immédiatement les deux variables : pression du gaz, résistance de la colonne de OCu, qui se modifient fatalement au cours de la chauffe, et ceci de façon à obtenir les actions suivantes : sortie rapide de l'anhydride carbonique par T; passage ralenti par T tout en opérant sur C une contrepression destinée à empêcher les retours gazeux de C vers T; passage rapide ou lent par C seulement, ou par C et T.

Au début de la combustion, tout l'appareil étant monté, le compte-bulles plonge dans 3 ou 4 mm. d'eau, et le tube en T également; le microbec, *placé au-dessous de la zone extrême du tube à bicarbonate*, fait dégager CO<sub>2</sub> uniquement par le tube en T pendant 30 à 60 s., ce qui assure le rinçage de celui-ci. On remonte alors le niveau de l'éprouvette pour que le tube en T plonge dans le mercure et si nécessaire jusqu'au fond, de façon à contrebalancer la résistance due aux frottements gazeux dans le tube à OCu et à réaliser un courant assez vif de gaz carbonique dans le tube de l'azotomètre dont le robinet supérieur est ouvert. A la cinquième minute, on ferme le robinet, on remplit le tube de potasse et l'on s'assure de l'absorption satisfaisante des bulles tout en ralentissant le courant gazeux par diminution du chauffage et manœuvre de la soupape. Pour ce faire, on abaisse l'éprouvette jusqu'à ce que l'extrémité du tube en T étant au voisinage du niveau supérieur du mercure, il vienne au compte-bulles une bulle par seconde, le trop-plein s'éliminant par E. L'épreuve est généralement satisfaisante, sinon on continuerait le rinçage. L'opération se poursuit classiquement par allumage de la grille, puis on abaisse encore le niveau de l'éprouvette E; et à condition que la production d'anhydride carbonique soit assez ralentie, il arrive une position où aucun courant gazeux ne passe plus par C; on élimine les quelques microbulles restées dans le tube à potasse et on opère le chauffage progressif de la charge mobile du tube à combustion; ceci terminé, on effectue le rinçage du tube en remontant alors le niveau de T soit par manœuvre du support, soit parfois par de petites rotations de T autour de l'axe horizontal pour arriver à avoir le débit recommandé par les auteurs, d'un bulle par deux secondes. Le rinçage terminé, on retrouve rapidement les micro-bulles; on ferme le robinet et on laisse aller le chauffage du bicarbonate jusqu'à refroidissement de la grille, on libère le tube T en éloignant l'éprouvette de l'eau et avec une nouvelle charge de bicarbonate l'appareil est prêt à resservir.

Lors de sa fabrication, une seule condition est nécessaire au fonctionnement normal de la soupape compte-bulles : c'est de réaliser une forme et un diamètre intérieur sensiblement égaux à l'extrémité du compte-bulles et à celle du tube T dont le tube de sortie vertical est à 90° sur l'axe principal pour éviter les succions ou les refoulements gazeux qui compliqueraient la dynamique de cette soupape.

Les avantages que nous avons vus dans ce dispositif résident dans la certitude que l'opérateur possède, n'aurait-il pas utilisé son matériel depuis plusieurs années, d'être sûr dès la sixième minute



de disposer d'un gaz pur. Un de nos collègues l'a du reste appliqué avec la même satisfaction à la macroanalyse. La manœuvre de la soupape s'est montrée assez facile pour permettre d'obtenir dès le début des résultats satisfaisants à des chimistes n'ayant encore jamais tenté de microanalyse élémentaire.

Bien que cela sorte un peu du sujet, ajoutons que nous sommes bien trouvés d'utiliser le montage du tube à combustion selon Flaschenträger, recommandé également par Friedrich : c'est-à-dire, en commençant par l'extrémité étroite : charge fixe avec oxyde de cuivre 1/2 gros, Cu réduit, oxyde 1/2 gros, puis la charge mobile : oxyde 1/2 fin, poudre CuO et substance, enfin oxyde 1/2 fin. Mais afin de diminuer considérablement le temps où les combustions comportent des erreurs par excès, nous conseillons dans la préparation de la charge fixe et après la réduction de OCu par l'hydrogène à chaud, de ne pas oublier de suivre le mode opératoire signalé autrefois par Jungfleisch, mais sur lequel Pregl est muet, et qui consiste à laisser refroidir le tube dans un courant d'azote. Un montage en Y permet facilement de substituer un gaz à l'autre, *avant d'éteindre le feu* et de ne laisser refroidir que lorsque l'hydrogène est entièrement chassé. On évite ainsi la formation d'hydrure qui autrement n'est décomposé totalement qu'après de nombreux chauffages, beaucoup plus tardivement qu'on ne l'espérerait classiquement.

Il s'ensuit enfin que le robinet placé entre le tube à combustion et l'azotomètre, objet de soins si particuliers dans la technique initiale, devient à peu près inutile avec le nouveau dispositif puisqu'il ne sert plus qu'au moment où l'on va remplir l'azotomètre de potasse, en le tenant fermé, pour éviter de risquer alors un retour de l'eau du compte-bulles vers l'arrière. Le réglage du courant gazeux se fait en effet à l'entrée du tube et non à la sortie, ce qui a l'avantage de ne plus favoriser l'existence de surpressions passagères qui pourraient provoquer des pertes si les divers raccords en caoutchouc n'étaient pas impeccables.

Et nous terminerons en rappelant ce qu'on peut deviner en lisant un peu entre les lignes écrites par Pregl et ses élèves : on a plus de sécurité en faisant resservir tant qu'on le peut, les mêmes charges d'oxyde, recalcinées, puis tamisées, plutôt qu'en utilisant à tout propos un oxyde neuf, serait-il de la qualité la meilleure.

**N° 3. — Contribution à l'étude spectrale de quelques cétones (Effet Raman et spectres d'absorption ultra-violet). 2° Mémoire : Influence des radicaux C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> et C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> ; par M<sup>lle</sup> Dinah BIQUARD.**

(29.4.1940.)

L'auteur étudie l'effet provoqué sur les spectres Raman et les spectres ultra-violet :

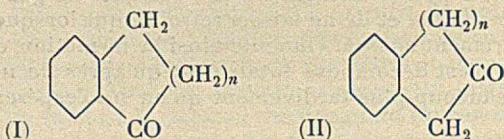
1° Par l'introduction dans une cétone aliphatique à chaîne normale, d'un noyau benzénique en positions  $\alpha$  et  $\beta$  par rapport au groupe carbonyle ;

2° Par la condensation d'un noyau benzénique avec les cyclanones en position  $\alpha$  et  $\beta$  relativement au groupe carbonyle.

L'auteur indique les méthodes de préparation des différentes substances étudiées.

Au cours de recherches effectuées sur les spectres Raman et ultra-violetts de quelques cétones, j'ai indiqué les variations dues à certaines modifications de la molécule cétonique et j'ai donné, en particulier, les résultats concernant l'influence de la cyclisation (1).

Poursuivant ces recherches et afin d'étudier l'effet provoqué par l'introduction dans une cétone aliphatique à chaîne normale d'un noyau benzénique en différentes positions par rapport au groupe carbonyle, j'ai examiné les spectres Raman des cétones de formule générale  $C_6H_5 \cdot CO \cdot (CH_2)_n \cdot CH_3$  et  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot (CH_2)_{n-1} \cdot CH_3$ . De plus, j'ai étudié l'effet provoqué par la condensation d'un noyau benzénique avec les cyclanones en comparant les spectres Raman des benzocyclanones  $\alpha$  (I) et  $\beta$  (II).



J'ai ainsi observé que lorsque l'on introduit, dans une cétone aliphatique à chaîne normale dont la raie Raman  $\nu_{C=O}$  caractéristique de la liaison C=O a la valeur  $1716 \text{ cm}^{-1}$ , le groupe  $C_6H_5$ , l'on observe une diminution de cette fréquence lorsque les groupes  $C_6H_5$  et C=O sont liés directement tandis que pour les cétones  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot (CH_2)_{n-1} \cdot CH_3$  dans lesquelles les deux groupements  $C_6H_5$  et C=O sont séparés par au moins un  $CH_2$  il n'y a pas de variations de cette fréquence  $\nu_{C=O}$ .

Par exemple, la propiophénone, la butyrophénone, la valérophénone possèdent une même valeur de  $\nu_{C=O}$  ( $1685-1686 \text{ cm}^{-1}$ ) qui est très inférieure à la valeur observée précédemment pour les cétones de formule générale  $CH_3 \cdot (CH_2)_n \cdot CO \cdot (CH_2)_m \cdot CH_3$  pour lesquelles j'ai indiqué la valeur  $\nu_{C=O} = 1715 \text{ cm}^{-1}$ . Par contre, la benzylmétylcétone et la benzyléthylcétone possèdent une raie Raman caractéristique de la fonction C=O ayant pour fréquence  $\nu_{C=O} = 1714-1716 \text{ cm}^{-1}$ , c'est-à-dire la valeur correspondant aux cétones aliphatiques normales.

La diminution de  $\nu_{C=O}$  due à l'introduction d'un phényle en  $\alpha$  du carbonyle cétonique se trouve encore accentuée dans le cas de la benzophénone où deux groupes  $C_6H_5$  sont directement liés au même carbonyle.

	Méthyléthylcétone	Propiophénone	Benzophénone
$\nu_{C=O}$ en $\text{cm}^{-1}$ ...	1715	1686	1658

Si maintenant l'on considère le cas d'une cétone cyclique dans laquelle deux atomes de C du cycle appartiennent d'autre part à un noyau benzénique, telle une benzocyclanone  $\alpha$  (I) ou  $\beta$  (II), l'on constate, comme dans le cas de l'introduction d'un  $C_6H_5$  dans une

cétone aliphatique à chaîne normale, que l'influence exercée par le groupe  $C_6H_4$  sur la fréquence de la raie Raman caractéristique du carbonyle cétonique dépend des positions respectives de ces groupes  $C_6H_4$  et  $CO$  : la fréquence  $\nu_{C=O}$  relative aux benzocyclanones  $\alpha$  est nettement inférieure à celle observée pour les cyclanones correspondantes (même nombre d'atomes de carbone du cycle cétonique) tandis que pour les benzocyclanones  $\beta$  il n'y a pas de dépression et la valeur de  $\nu_{C=O}$  observée est très légèrement supérieure à celle relative aux cyclanones correspondantes (tableau II).

En ce qui concerne l'intensité de la raie Raman caractéristique de la fonction cétonique, il est à remarquer que dans tous les cas considérés, l'introduction d'un groupe  $C_6H_5$  ou  $C_6H_4$  en  $\alpha$  de  $C=O$  entraîne, à côté d'une diminution de la valeur de  $\nu_{C=O}$ , une augmentation très nette de l'intensité de cette raie.

J'ai indiqué précédemment (1) que lors du passage d'une cétone aliphatique normale aux cyclanones on observait que la formation d'un cycle comprenant  $n$  atomes de carbone se traduisait par une variation de la fréquence caractéristique  $\nu_{C=O}$  sauf pour  $n = 6$  ; lorsque le cycle formé avait plus de 6 chaînons ( $n > 6$ ) la fréquence  $\nu_{C=O}$  était inférieure à la fréquence caractéristique relative aux cétones aliphatiques à chaînes normales et pour un cycle comprenant moins de 6 chaînons ( $n < 6$ ) la fréquence  $\nu_{C=O}$  était supérieure à cette dernière. On observe des variations tout à fait semblables lorsque l'on passe des cétones  $C_6H_5.CO.(CH_2)_n.CH_3$  et des cétones  $C_6H_5.CH_2.CO.(CH_2)_{n-1}.CH_3$  respectivement aux benzocyclanones  $\alpha$  (I) et aux benzocyclanones  $\beta$  (II) correspondant à la fermeture de la chaîne latérale du noyau benzénique (tableaux III et IV).

Enfin on retrouve également dans le cas des benzocyclanones  $\alpha$  et  $\beta$  le fait observé pour les cyclanones (1), à savoir que la valeur de la fréquence de la raie caractéristique de la liaison  $C=O$  décroît avec l'élargissement du cycle cétonique (tableau II).

Parallèlement à ces recherches sur les spectres Raman des cétones j'ai étudié l'absorption dans l'ultra-violet moyen de toutes ces substances dont certaines avaient déjà été étudiées par M<sup>me</sup> Ramart-Lucas et ses collaborateurs (2).

J'ai pu observer que l'introduction d'un noyau benzénique dans les cétones aliphatiques à chaînes normales ou la condensation d'un noyau  $C_6H_4$  avec les cyclanones entraînent des modifications profondes de l'absorption ultra-violette qui sont dues, d'une part, à la couleur propre du groupe  $C_6H_5$  et, d'autre part, à l'influence mutuelle qui s'exerce entre les deux chromophores  $C_6H_5$  et  $CO$ , influence qui est plus importante lorsque les deux chromophores sont liés directement. Ces modifications se traduisent par un changement profond de la forme de la courbe et une augmentation très importante de l'absorption (position et intensité) lorsque l'on passe soit des cétones aliphatiques soit des cyclanones respectivement aux cétones arylaliphatiques ou aux benzocyclanones dans lesquelles les deux chromophores sont liés directement et, lorsque ceux-ci sont séparés par un  $CH_2$ , d'une modification de la forme et d'une augmentation de l'intensité d'absorption, l'absorption ayant lieu sensiblement dans la même région spectrale.

Dans ce travail, les composés suivants ont été étudiés : propiophénone, *o*-méthylpropiophénone, butyrophénone, valérophénone, benzylméthylcétone, benzyléthylcétone, indanone  $\alpha$  et  $\beta$ , tétralone  $\alpha$  et  $\beta$ , benzosubérone  $\alpha$ .

## PARTIE EXPÉRIMENTALE.

### I. — Etude spectrale.

A. — *Spectres Raman*. — Les spectres Raman des substances étudiées ont été réalisés à l'état liquide et, dans certains cas, sur les composés à l'état de poudre.

J'ai opéré en suivant la technique indiquée précédemment (3). Les temps de pose ont varié suivant les substances et, toutes choses égales d'ailleurs, il a été nécessaire de poser moins longtemps pour les cétones dans lesquelles se trouve un groupe  $C_6H_5$  ou  $C_6H_4$  directement lié au carbonyle cétonique que pour les autres cétones.

Sur le tableau I, figure, d'une part, la valeur de la fréquence Raman caractéristique de la liaison cétonique pour une cétone aliphatique à chaîne normale  $CH_3.(CH_2)_n.CO.(CH_2)_m.CH_3$  et, d'autre part, les valeurs de cette même fréquence pour les cétones obtenues en introduisant dans la molécule cétonique précédente un groupe  $C_6H_5$  en position  $\alpha$  par rapport au C=O (colonne I) et en position  $\beta$  (colonne II).

On voit que pour toutes les cétones  $C_6H_5.CO.(CH_2)_n.CH_3$  étudiées (colonne I) la valeur de la fréquence  $\nu_{C=O}$  est la même ( $1685\text{ cm}^{-1}$ ) et que cette valeur est très inférieure à celle observée pour les cétones aliphatiques à chaînes normales ( $\nu_{C=O} = 1715\text{ cm}^{-1}$ ). On peut remarquer que l'introduction d'un méthyle en ortho dans la propiophénone n'amène pas de variation de la fréquence caractéristique  $\nu_{C=O}$ .

TABLEAU I.

$CH_3.(CH_2)_n.CO.(CH_2)_m.CH_3 \dots \nu_{C=O} = 1715\text{ cm}^{-1}$

I	$\nu_{C=O}$ en $\text{cm}^{-1}$	II	$\nu_{C=O}$ en $\text{cm}^{-1}$
$C_6H_5.CO.CH_2.CH_3 \dots$	1686	$C_6H_5.CH_2.CO.CH_3 \dots$	1714
<i>o</i> - $CH_3.C_6H_4.CO.CH_2.CH_3 \dots$	1685		
$C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CH_3 \dots$	1685	$C_6H_5.CH_2.CO.CH_2.CH_3 \dots$	1716
$C_6H_5.CO.(CH_2)_3.CH_3 \dots$	1685		

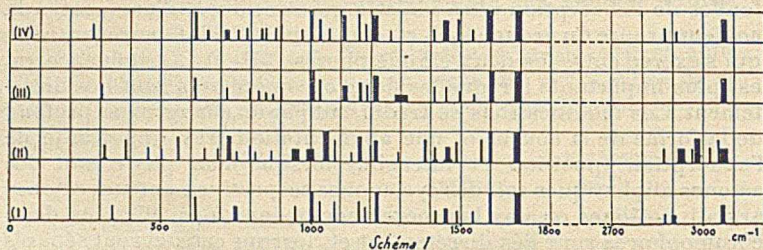


Schéma 1

Spectres Raman des phénylalcocétone. — I. Propiophénone; II. *o*-méthylpropiophénone  
III. Hityrophénone; IV. Valérophénone.

Au contraire lorsque les groupes  $C_6H_5$  et CO sont séparés par un  $CH_2$ , l'introduction du groupe  $C_6H_5$  dans la molécule aliphatique à chaîne normale n'amène pas de dépression de la fréquence  $\nu_{C=O}$  et, ainsi, la benzylmétylcétone et la benzyléthylcétone possèdent une raie caractéristique du carbonyle cétonique de fréquence 1714-1716  $cm^{-1}$  (colonne II).

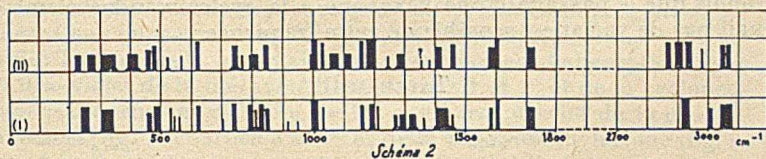
En ce qui concerne l'intensité de la raie caractéristique de la fonction cétonique, on peut noter que l'introduction d'un groupe  $C_6H_5$  en  $\alpha$  du CO, dans la molécule aliphatique à chaîne normale, provoque à côté de la dépression de la fréquence  $\nu_{C=O}$ , une augmentation très importante de l'intensité de cette raie.

Dans le tableau II, j'ai donné les valeurs de la fréquence Raman caractéristique de la liaison  $C=O$  d'une part, pour les cyclanones, en  $C_5$ ,  $C_6$  et  $C_7$  (colonne I) et, d'autre part, pour les benzocyclanones; dans la colonne II sont données les valeurs de  $\nu_{C=O}$  relatives aux benzocyclanones  $\alpha$  et dans la colonne III celles relatives aux benzocyclanones  $\beta$  (4).

Parmi ces produits, les indanones, qui sont solides à la température ordinaire, ont été étudiées à l'état de poudre cristalline et à l'état fondu. Mais pour l'indanone  $\beta$ , comme d'ailleurs pour la tétralone  $\beta$ , les spectres Raman n'ont pu être obtenus par l'excitatrice 4046 Å du Hg, car il a toujours été nécessaire d'utiliser un filtre Noviol A de pyrex afin d'éviter un fond continu intense.

TABLEAU II.

I	II	III
$\nu_{C=O}$ en $cm^{-1}$	$\nu_{C=O}$ en $cm^{-1}$	$\nu_{C=O}$ en $cm^{-1}$
Cyclopentanon. { $\nu_1$ 1727 $\nu_2$ 1744	Indanone { fondue..... 1714 non $\alpha$ . { poudre . { $\nu_1$ 1703 $\nu_2$ 1715	Indanone { fondue..... 1747 (?) non $\beta$ . { poudre . { $\nu_1$ 1739 $\nu_2$ 1751
Cyclohexanon. 1714	Tétralone $\alpha$ ..... 1682	Tétralone $\beta$ ..... 1717
Cycloheptanon. 1698	Benzosubéron $\alpha$ ..... 1676	



Spectres Raman des benzylalcoylcétones. — I. benzylmétylcétone ; II. benzyléthylcétone.

Sur ce tableau II on observe que pour les benzocyclanones  $\alpha$  il existe une dépression très importante de  $\nu_{C=O}$  par rapport aux cyclanones correspondantes (même nombre d'atomes de C du cycle cétonique) tandis que pour les benzocyclanones  $\beta$ , où le carbonyle est séparé du noyau benzénique par au moins un  $CH_2$ , la valeur de  $\nu_{C=O}$  est très voisine et légèrement supérieure à celles des cyclanones correspondantes.

La fréquence  $\nu_{C=O}$  des cétones cycliques tant en ce qui concerne les cyclanones (colonne I) qu'en ce qui regarde les benzocyclanones  $\alpha$  et  $\beta$  (colonnes II et III) décroît systématiquement avec l'augmentation du nombre d'atomes de C du cycle cétonique.

On remarque pour quelques-unes des cétones du tableau II un dédoublement de la raie cétonique : d'une part, pour la cyclopentanone et, d'autre part, pour l'indanone  $\alpha$  et l'indanone  $\beta$  à l'état de poudre cristalline on observe deux raies cétoniques tandis que pour ces deux dernières substances étudiées à l'état fondu les clichés ne présentent qu'une seule raie cétonique. Dans le cas de la tétralone  $\beta$ , pour un cliché assez peu posé, j'ai pu observer également un dédoublement de la raie cétonique

$$(\nu_1 = 1708, \nu_2 = 1720 \text{ cm}^{-1}) (4).$$

Dans le cas des substances figurant sur le tableau II, on note, comme pour celles du tableau I, que la présence d'un groupe  $C_6H_4$  < en  $\alpha$  du carbonyle amène à côté de la dépression de  $\nu_{C=O}$  une augmentation importante de l'intensité de la raie Raman caractéristique de la liaison C=O.

Sur le tableau III, j'ai indiqué les valeurs de la fréquence de la raie Raman caractéristique de la fonction C=O pour les cétones de formule générale  $C_6H_5.CO.(CH_2)_n.CH_3$  (colonne I) et pour les benzocyclanones correspondantes  $C_6H_4 < \begin{matrix} (CH_2)_n \\ CO \end{matrix} > CH_2$ . L'examen des valeurs de  $\nu_{C=O}$  montre que lorsque l'on passe de la propiophénone à l'indanone  $\alpha$  dont le cycle cétonique possède 5 chaînons, il y a une augmentation importante de la fréquence  $\nu_{C=O}$  tandis que la butyrophénone et la tétralone  $\alpha$  (cycle cétonique à 6 chaînons) ont très sensiblement une même valeur de cette fréquence et que le passage de la valérophénone à la benzosubérone  $\alpha$  (cycle cétonique à 7 chaînons) s'accompagne d'une diminution de la fréquence Raman  $\nu_{C=O}$ . On retrouve donc le fait observé dans les cas des cétones aliphatiques à chaînes normales et des cyclanones pour lesquelles la formation d'un cycle de  $n$  atomes de C amenait une augmentation de  $\nu_{C=O}$  pour  $n < 6$  et une diminution pour  $n > 6$ , tandis que le passage d'une hexanone à la cyclohexanone n'amenait pas de variation sensible de cette fréquence  $\nu_{C=O}$  (1).

TABLEAU III.

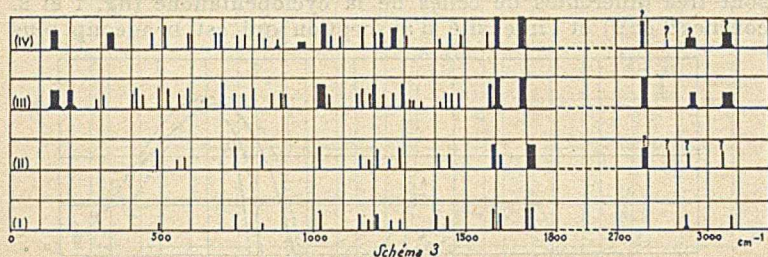
I	$\nu_{C=O}$ en $\text{cm}^{-1}$	II	$\nu_{C=O}$ en $\text{cm}^{-1}$
Propiophénone.....	1686	Indanone $\alpha$ (fondu).....	1714
<i>o</i> -méthylpropiophénone.....	1685		
Butyrophénone.....	1685	Tétralone $\alpha$ .....	1682
Valérophénone.....	1685	Benzosubérone $\alpha$ .....	1676

TABLEAU IV.

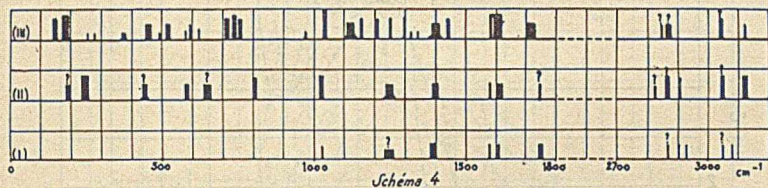
I	$\nu_{C=O}$ en $\text{cm}^{-1}$	II	$\nu_{C=O}$ en $\text{cm}^{-1}$
Benzylméthylcétone.....	1714	Indanone $\beta$ (poudre),	$\left\{ \begin{array}{l} \nu_1 \text{ 1739} \\ \nu_2 \text{ 1751} \end{array} \right.$
Benzyléthylcétone.....	1716	Tétralone $\beta$ .....	

Enfin, les résultats donnés dans le tableau IV permettent de comparer les valeurs de la fréquence de la raie caractéristique de la liaison cétonique pour les alcoylbenzylcétone (colonne I) et pour les benzocyclanones correspondantes (colonne II). De même

que dans le cas précédent, le passage de la benzylméthylcétone à l'indanone  $\beta$  s'accompagne d'une augmentation de la valeur de  $\nu_{C=O}$  tandis que pour la tétralone  $\beta$  la valeur de  $\nu_{C=O}$  est identique à celle de la cétone correspondante à chaîne ouverte, la benzyléthylcétone.



Spectres Raman des benzocyclanones  $\alpha$ . — I. Indanone  $\alpha$  en poudre ; II. Indanone  $\alpha$  fondue ; III. Tétralone  $\alpha$  ; IV. Benzosubérone  $\alpha$ .



Spectres Raman des benzocyclanones  $\beta$ . — I. Indanone  $\beta$  en poudre ; II. Indanone  $\beta$  fondue ; III. Tétralone  $\beta$ .

B. — *Spectres d'absorption ultra-violet*. — Pour l'étude de l'absorption dans l'ultra-violet moyen, j'ai opéré comme à l'ordinaire sur des solutions alcooliques ou cyclohexaniques de substances aux concentrations N/10, N/100, N/1000, N/10.000.

Sur les figures 1 et 2 j'ai tracé les courbes d'absorption dans l'ultra-violet de la diéthylcétone (courbes 1 et 1') et de la cyclopentanone (courbes 2 et 2') afin de les comparer à celle de la propiophénone (fig. 1, courbes 3 et 3') et de la benzylméthylcétone (fig. 2, courbes 3 et 3') d'une part et à celles de l'indanone  $\alpha$  (fig. 1, courbes 4 et 4') et l'indanone  $\beta$  (fig. 2, courbes 4 et 4') d'autre part.

Sur ces figures on peut observer que l'introduction d'un groupe  $C_6H_5$  dans la cétone aliphatique à chaîne normale entraîne des modifications profondes de l'absorption U-V. Le spectre de la benzylméthylcétone se différencie de celui qui résulterait de la superposition des spectres de la diéthylcétone et du toluène surtout par une augmentation de l'intensité d'absorption de la bande cétonique; par contre, le spectre de la propiophénone, où les deux chromophores  $C_6H_5$  et CO sont liés directement, est très différent de celui de la benzylméthylcétone : l'intensité d'absorption est plus forte pour le spectre de la propiophénone et, de plus, la première branche ascendante de la courbe de cette substance est située plus près du visible que celles de la benzylméthylcétone et de la diéthylcétone.

Si l'on considère l'effet de la condensation d'un noyau benzénique avec la cyclopentanone, on observe également des modifications dues à la couleur propre du groupe  $C_6H_4$  et au couplage qui s'exerce entre les chromophores  $C_6H_4$  et  $CO$ . Les courbes de l'indanone  $\alpha$  (fig. 1, courbes 4 et 4') et de l'indanone  $\beta$  (Fig. 2, courbes 4 et 4') sont très différentes de celles de la cyclopentanone (fig. 1 et 2, courbes 2 et 2') et l'intensité d'absorption qui est beaucoup plus

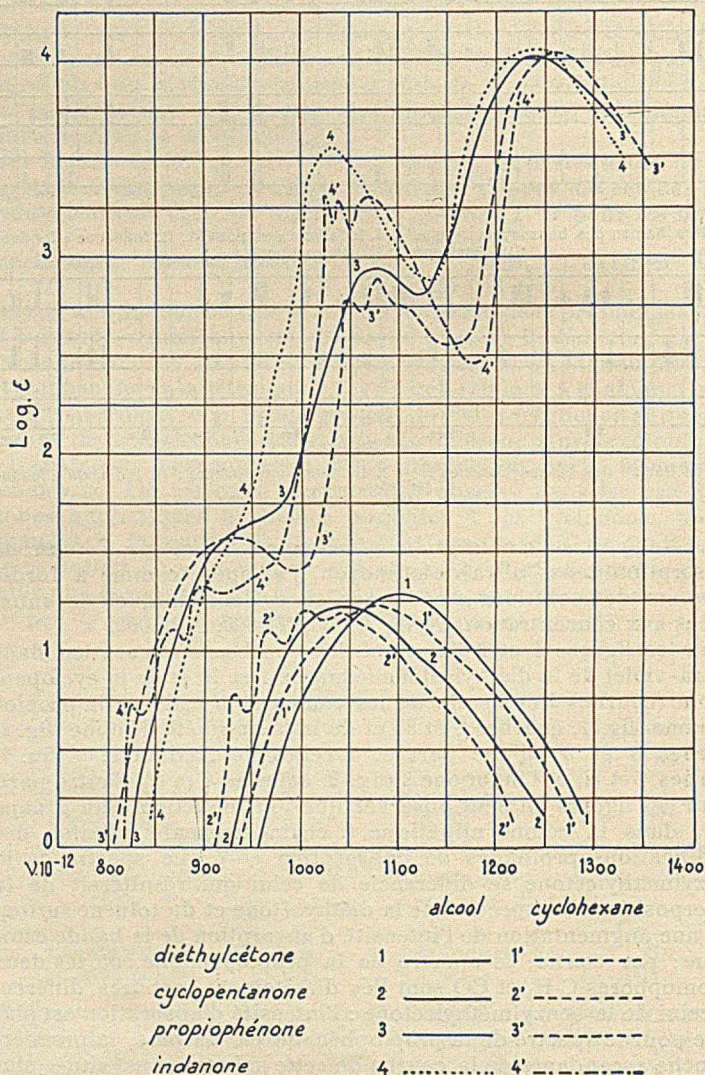


Fig. 1



forte pour les benzocyclanones l'est davantage pour l'indanone  $\alpha$  que pour l'indanone  $\beta$ , de plus la courbe de cette dernière substance est située plus loin du visible que celle de l'indanone  $\alpha$ .

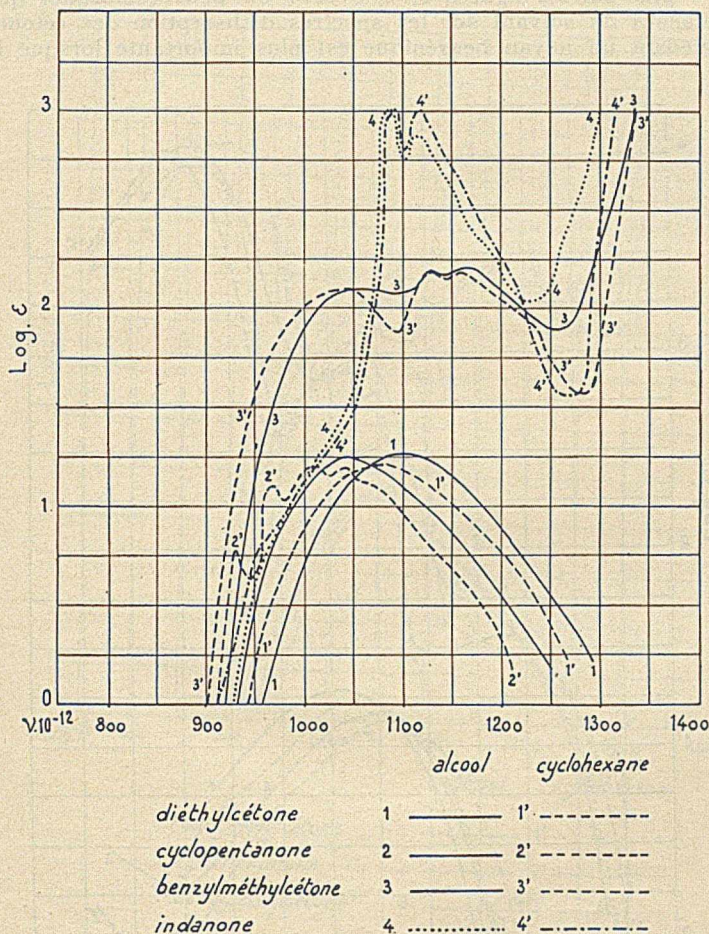


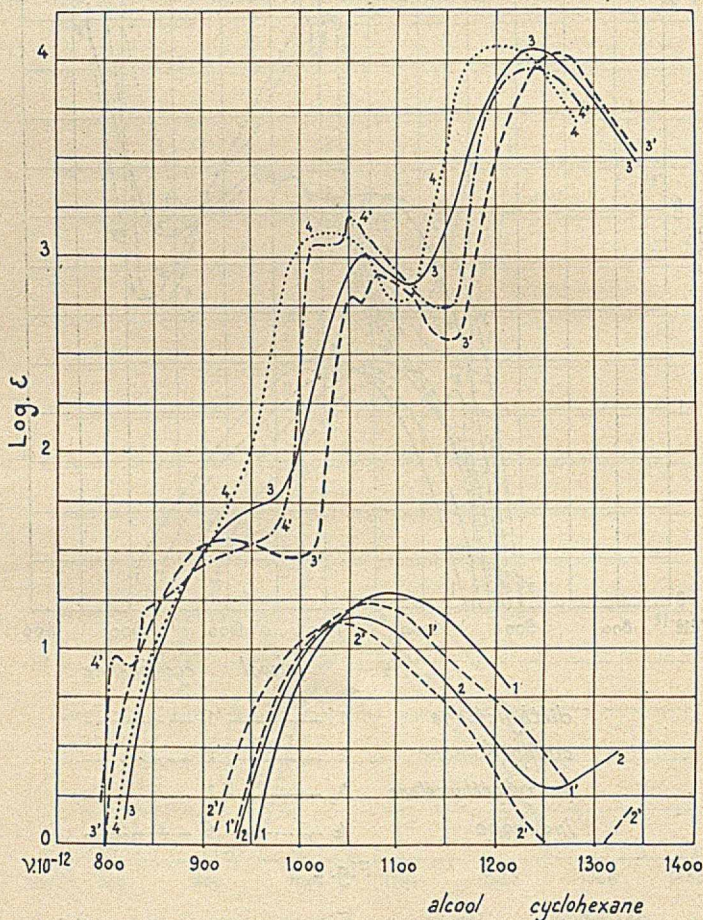
Fig. 2

Des observations tout à fait analogues peuvent être faites en considérant les figures 3 et 4 sur lesquelles sont tracées les courbes de la méthylbutylcétone (fig. 3 et 4, courbes 1 et 1') de la cyclohexanone (fig. 3 et 4, courbes 2 et 2'), de la butyrophénone (fig. 3, courbes 3 et 3'), de la benzyléthylcétone (fig. 4, courbes 3 et 3') et de la tétralone  $\alpha$  (fig. 3, courbes 4 et 4') et de la tétralone  $\beta$  (fig. 4, courbes 4 et 4').

Enfin sur la figure 5 j'ai tracé les courbes de la méthyl-*n*-amyl-

cétone (courbes 1 et 1'), de la cycloheptanone (courbes 2 et 2') et de la valérophénone (courbes 3 et 3') et benzosubérone  $\alpha$  (courbes 4 et 4').

De plus sur les figures 1, 2, 3 et 4 on peut remarquer que l'influence du solvant sur les spectres d'absorption des cétones possédant un noyau benzénique est plus importante lorsque le



méthylbutylcétone

1

1'

cyclohexanone

2

2'

butyrophénone

3

3'

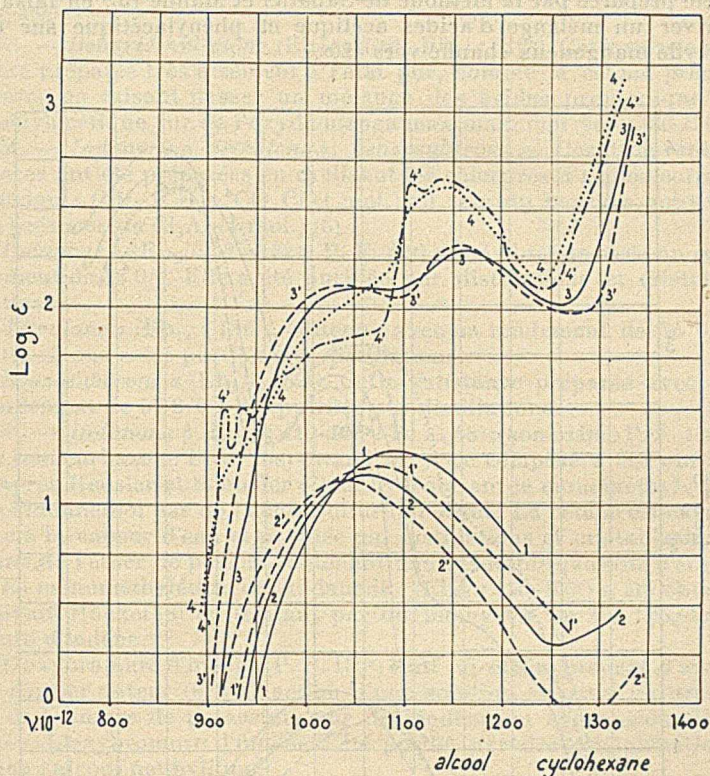
tétralone

4

4'

Fig. 3

carbonyle cétonique est lié directement au noyau benzénique, c'est-à-dire lorsque le couplage existant entre ces chromophores est plus grand.



<i>méthylbutylcétone</i>	1	—————	1'	-----
<i>cyclohexanone</i>	2	—————	2'	-----
<i>benzyléthylcétone</i>	3	—————	3'	-----
<i>tétralone</i>	4	.....	4'	-----

Fig. 4

## II. — Préparation et purification des substances.

La propiophénone et la butyrophénone ont été purifiées par distillations dans un appareil de pyrex entièrement rodé.

1°. — *o*-Méthylpropiophénone (Eb<sub>12</sub> : 99°). Cette substance a été obtenue avec un excellent rendement par action de l'*o*-méthylbenzonnitrile (1 mol.) sur le bromure d'éthylmagnésium (1,5 mol.).

2. — Valérophénone (Eb<sub>15</sub> : 126-128°). Ce composé a été obtenu

avec un bon rendement par action du benzonitrile (1 mol.) sur le bromure de *n*-butylmagnésium. (1,5 mol.).

3. — *Benzylméthylcétone* (Eb<sub>16</sub> : 101°; Eb<sub>760</sub> : 213°) Cette cétone a été préparée par la méthode de Sabatier et Mailhe (5), en faisant arriver un mélange d'acides acétique et phénylacétique sur de l'oxyde manganoux chauffé vers 420°.

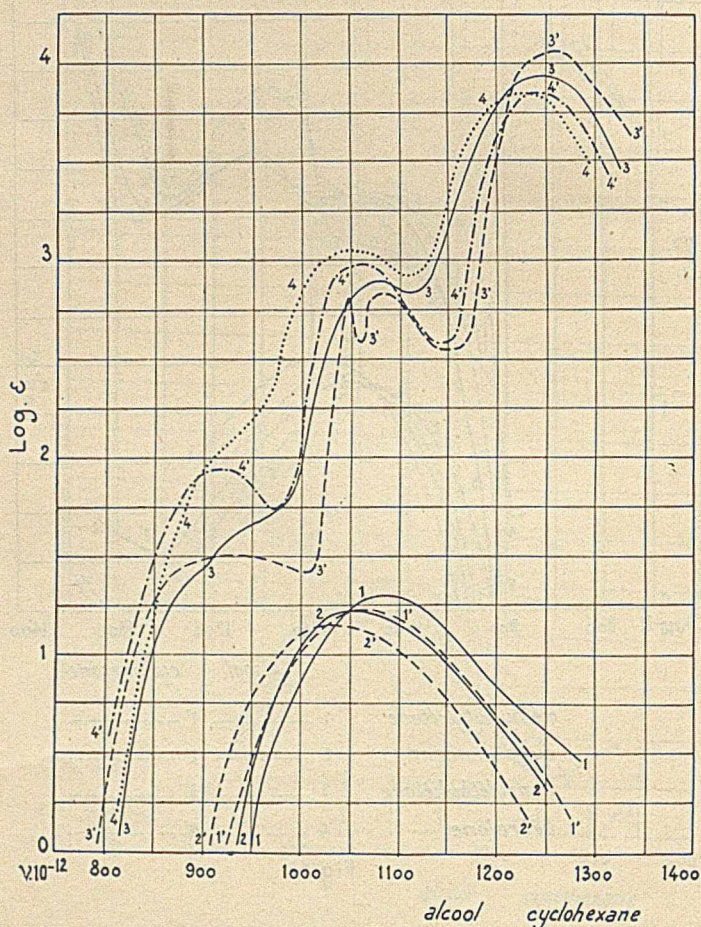


Fig. 5

Elle a été obtenue à l'état très pur en la régénérant de sa semicarbazone.

Le catalyseur, l'oxyde manganéux, était préparé en faisant arriver des vapeurs d'alcool méthylique sur du carbonate de Mn porté à 400-430°.

4°. — *Benzyléthylcétone* (Eb<sub>760</sub> : 226° ; Eb<sub>17</sub> : 112°). Cette substance a été préparée très aisément à l'état pur, comme la cétone précédente, en faisant passer un mélange des acides propionique et phénylacétique sur de l'oxyde manganéux maintenu vers 430-450°.

5°. — *Indanone α*, *tétralone α*, *benzosubérone α*. Ces trois substances ont été préparées en cyclisant les chlorures d'acides correspondants C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>·CO·Cl (1 mol.) au sein du benzène anhydre en présence de Cl<sub>3</sub>Al (1 mol.) (6).

*Indanone α* (Eb<sub>18</sub> : 127-132° ; P. F. 42°) a été obtenue avec un rendement de 73 0/0. Elle a été purifiée par distillations et cristallisations.

*Tétralone α* (Eb<sub>17</sub> : 132°). Obtenue avec un rendement de 75 0/0, cette cétone a été purifiée par distillations.

*Benzosubérone α* (Eb<sub>12</sub> : 139°). Cette substance préparée avec un rendement de 57 0/0 a été purifiée par distillations.

6°. — *Indanone β* (Eb<sub>13</sub> : 110-112° ; P. F. 58° ; son oxime P. F. 152° ; sa semicarbazone P. F. instantané 260°). Ce composé a été obtenu d'après Heusler et Schieffer (7) en hydrolysant le monométhyléther de l'indanediol par de l'acide sulfurique dilué. La cétone est entraînée à la vapeur d'eau et purifiée par distillations et cristallisations dans de l'éther de pétrole contenant une très faible quantité d'éther.

Le monométhyléther de l'indanediol (Eb<sub>17</sub> : 155-160°) a été obtenu suivant Hückel (8) en traitant par du méthylate de Na l'oxybromure d'indène.

L'oxybromure d'indène (P. F. 130°) était lui-même préparé d'après ce dernier auteur (8) par action d'une solution aqueuse de brome et de bromure de potassium sur de l'indène en suspension dans l'eau. L'oxybromure d'indène a été purifié par des cristallisations dans l'alcool méthylique.

7°. — *Tétralone β* (Eb<sub>16</sub> : 136° ; son oxime P. F. 89-90° ; sa semicarbazone P. F. 192-195°). La tétralone β a été préparée suivant von Braun et Weissbach (9) en décomposant l'éther méthylique de l'iodométhylate de l' $\alpha$ -oxy- $\beta$ -diméthylaminotétraline :



par un chauffage de quelques minutes à 180° et hydrolysant ensuite par de l'acide chlorhydrique 2N l'éther méthylique de la forme énolique de la tétralone β (Eb<sub>14</sub> : 132°).

L'éther méthylique de l'iodométhylate de l' $\alpha$ -oxy- $\beta$ -diméthylaminotétraline (P. F. 174°) a été obtenu, d'après ces mêmes auteurs, à partir de l' $\alpha$ -oxy- $\beta$ -diméthylaminotétraline par action de SO<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et de HONa et traitement ultérieur par IK et HONa. Il a été purifié par des cristallisations dans l'alcool.

La préparation de l' $\alpha$ -oxy- $\beta$ -diméthylaminotétraline (P. F. 38°) d'après von Braun, Braunsdorf et Kirschbaum (10), par condensation de la bromhydrine de la tétraline et de la diméthylamine,

présente l'inconvénient d'opérer en tubes scellés, ce qui ne permet de travailler que sur des quantités relativement faibles de produits, de plus les auteurs indiquent des rendements pouvant varier de 35 à 90 0/0.

En vue de simplifier la technique, j'ai, dans la condensation précédente, remplacé la base volatile par un de ses sels plus maniable (chlorhydrate, bromhydrate), de plus, j'ai opéré à pression ordinaire et à une température relativement basse (62°). J'ai ainsi pu obtenir l' $\alpha$ -oxy- $\beta$ -diméthylaminotétraline avec un rendement d'au moins 50 0/0 en agitant mécaniquement un mélange de bromhydride de la tétraline (1 mol.) avec un sel de la diméthylamine (chlorhydrate ou bromhydrate) (1 mol.) en présence de  $\text{CO}_3\text{K}_2$  anhydre pulvérisé (1 mol.) en milieu alcoolique. Pendant l'agitation on maintient ce mélange vers 60° pendant 7 à 10 heures.

Après refroidissement on filtre et l'on distille l'alcool au bain-marie sous pression réduite. Le résidu est additionné de benzène qui précipite le sel de la diméthylamine qui éventuellement n'aurait pas réagi. La solution benzénique est ensuite concentrée au bain-marie sous pression réduite, le résidu abandonné cristallise rapidement (4).

Notons qu'à côté de la base cherchée nous avons obtenu un produit neutre de point d'ébullition  $\text{Eb}_{15}$  : 140-155°,  $\text{Eb}_{<1}$  : 127-130°; cette substance fournit une semicarbazone qui fond à 223°

#### BIBLIOGRAPHIE

- (1) D. BIQUARD, *C. R.*, 1937, 204, 1721 ; *Bull. Soc. Chim.*, 1940, t. 7, ....
- (2) M<sup>me</sup> RAMART-LUCAS et LABAUNE, *Ann. Chim.*, 1931, 16, 302 ; M<sup>me</sup> RAMART-LUCAS et HOCH, *Bull. Soc. Chim.*, 1935, 2, 327.
- (3) D. BIQUARD, *C. R.*, 1937, 204, 1721 ; *Bull. Soc. Chim.*, 1939, 6, 1230.
- (4) D. BIQUARD, *C. R.*, 1939, 208, 1096.
- (5) SABATIER et MAILHE, *C. R.*, 1914, 158, 830.
- (6) P. AMAGAT, *Bull. Soc. Chim.*, 1927, 41, 940 ; M<sup>me</sup> RAMART-LUCAS et HOCH, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 2, 327.
- (7) HEUSLER et SCHIEFFER, *Ber.*, 1899, 32, 30.
- (8) HÜCKEL, *Lieb. Ann.*, 1935, 518, 175.
- (9) VON BRAUN et WEISSBACH, *Ber.*, 1930, 63, 3052.
- (10) VON BRAUN, BRAUNSDORF et KIRSCHBAUM, *Ber.*, 1922, 55, 3646.

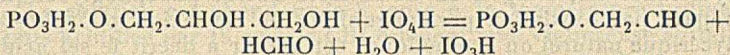
(Laboratoire de Chimie Organique à la Sorbonne).

**N° 4. — Recherches sur le diosephosphate. I. Son oxydation en acide phosphoglycolique. Préparation et quelques propriétés de cet acide; par MM. P. FLEURY et J. COURTOIS.**

(9.5.1940.)

L'ester phosphorique de l'aldéhyde glycolique ou diosephosphate  $\text{PO}_3\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHO}$ , oxydé par l'iode en présence de carbonate de sodium, donne l'acide phosphoglycolique  $\text{PO}_3\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$  isolé et caractérisé sous forme de sel barytique hydraté. Nous fournissons quelques précisions sur les propriétés de l'acide phosphoglycolique. en particulier sur son hydrolyse par les phosphatases (3 bis).

*Introduction.* — En 1933, l'un de nous en collaboration avec R. Paris (4) a montré que l'acide glycérophosphorique est oxydé à froid par l'acide periodique selon le schéma :



Le nouveau monoester phosphorique qui apparaît dans cette réaction est celui de l'aldéhyde glycolique, le plus simple des sucres. Nous proposons de dénommer cet ester diosephosphate, par analogie avec ses homologues supérieurs les esters phosphoriques de la dioxyacétone et de l'aldéhyde glycérique couramment désignés sous le vocable de triosephosphates.

Le diosephosphate, tout comme l'aldéhyde glycolique, est, très instable et P. Fleury et R. Paris ne purent isoler l'ester ou ses sels à l'état de pureté absolue. La préparation la plus pure fut le sel barytique amorphe obtenu par précipitation alcoolique à chaud. Voici comment nous le préparons : 6 g. 48 de glycérophosphate disodique à 6  $\text{H}_2\text{O}$  sont dissous dans 440  $\text{cm}^3$  d'acide periodique N/10 (/M20) (obtenu par dissolution de 15 g. de periodate trisodique dans 150  $\text{cm}^3$  de  $\text{ClH N}$  et de l'eau distillée Q. S. p. 1000). L'acide periodique est employé en léger excès (10/100) pour assurer l'oxydation totale du glycérophosphate. On ajoute au milieu 40  $\text{cm}^3$  de  $\text{ClH 2N}$  et laisse en contact une heure à la température ordinaire. Au bout de ce temps le periodate en excès et l'iodate formé sont réduits par addition de 20 g. d'iodure de potassium et 50  $\text{cm}^3$  de  $\text{ClH 2N}$ . Il se forme un abondant précipité amorphe d'iode qui est extrait par épauvements successifs au chloroforme.

La solution acide de diosephosphate est séparée, additionnée de 10 g. d'acétate de baryum et neutralisée exactement à la phtaléine par l'eau de baryte saturée à 50°. Le diosephosphate de baryum est précipité par addition d'un litre d'alcool à 90° et chauffage d'une demi-heure sur un bain-marie bouillant. On laisse ensuite reposer 12 heures à la température ordinaire; le précipité qui s'est rassemblé sous forme d'une poudre blanche légère et amorphe est essoré sur Büchner, lavé à l'alcool et desséché dans le vide sulfurique.

Ce corps possède les propriétés d'un sel hydraté à  $2\text{H}_2\text{O}$ . Les

teneurs en baryum et phosphore organique concordent assez bien avec le pouvoir réducteur de la fonction aldéhydique vis-à-vis de l'hypoiodite. La phénylhydrazine se combine à la fonction aldéhydique du diosephosphate, ce qui s'accompagne de la libération de l'acide phosphorique et de l'apparition de l'osazone de l'aldéhyde glycolique (dihydrazone du glyoxal).

La transformation du diosephosphate en acide phosphoglycolique par oxydation au moyen de l'hypoiodite nous permet de confirmer la formation de ce diosephosphate à partir de l' $\alpha$ -glycérophosphate sous l'influence de l'acide periodique.

Cet acide phosphoglycolique a été isolé sous la forme d'un nouveau dérivé, le sel tribarytique hydraté  $(\text{Ba} \cdot \text{PO}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2)_2 \text{Ba} + 4\text{H}_2\text{O}$ .

L'acide phosphoglycolique a été identifié à celui préparé par Kiessling (7). Cet auteur l'avait obtenu comme produit secondaire de l'oxydation par le brome de l'acide  $\alpha$ -glycérophosphorique, réaction qui fournit comme produit principal l'acide phospho-3-glycérique. Kiessling a en outre isolé l'acide phosphoglycolique préparé par oxydation permanganique de cet acide phospho-3-glycérique naturel ou synthétique; cet auteur a décrit le sel acide de baryum cristallisant avec  $1\text{H}_2\text{O}$  non éliminable par chauffage à  $120^\circ$  dans le vide. Nous avons pu préparer ce sel acide à partir du sel neutre.

Nous décrivons successivement nos expériences sur la préparation et l'isolement de l'acide phosphoglycolique et quelques propriétés de cet acide, en particulier son hydrolyse diastatique.

#### PARTIE EXPÉRIMENTALE.

##### A. Préparation et isolement du phosphoglycolate de baryum.

Nous croyons inutile de relater nos essais préliminaires d'oxydation du diosephosphate en acide phosphoglycolique, soit par le brome (1) soit par l'iode. Nous donnons simplement la technique à laquelle nous nous sommes arrêtés après de nombreuses expériences.

Le principe de cette préparation est le suivant : oxyder complètement l' $\alpha$ -glycérophosphate de sodium au moyen d'un léger excès d'acide periodique, puis *sans séparer le diosephosphate obtenu*, réduire par une quantité convenable d'iodure les composés oxygénés de l'iode en iode métallique, enfin utiliser immédiatement cet iode pour oxyder le diosephosphate en alcalinisant le milieu par un excès de carbonate neutre de sodium. L'oxydation terminée, le milieu est réacidifié, l'iode qui se sépare est éliminé par le chloroforme, et l'acide phosphoglycolique produit est précipité par addition d'acétate de baryum.

(1) L'oxydation par le brome est pénible, tandis que l'aldéhyde glycolique (dont le diosephosphate est l'éther) se transforme très facilement en acide glycolique par action du brome (Fischer et Landsteiner (5)).



Voici maintenant les détails de l'opération :

Dans un flacon de deux litres on mesure 800 cm<sup>3</sup> d'eau distillée et 20 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique officinal, on ajoute alors 12 g. 50 de periodate de sodium (Rhône-Poulenc ou préparé par la technique Lange-Paris (8)), quand le periodate est dissous par agitation on ajoute 13 g. d' $\alpha$ -glycérophosphate disodique à 6H<sub>2</sub>O (1), le sel se dissout rapidement par agitation; après deux heures de contact à la température ordinaire, l'addition de 25 g. d'iodure de potassium et de 8 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique officinal réduisent la majeure partie des dérivés oxygénés de l'iode; la dose d'iodure est d'ailleurs calculée en tenant compte du fait que l'oxydation des aldéhydes par l'hypoiodite entraînera la formation d'INa.

Une agitation énergique provoque l'apparition d'un abondant dépôt d'iode, le liquide surnageant après repos présente la teinte jaune pâle de la solution d'iode dans de l'eau distillée. On verse alors peu à peu et en agitant 60 g. de carbonate de sodium hydraté; après dix minutes d'agitation énergique la redissolution de l'iode est totale.

La solution est abandonnée 3 jours à la température ordinaire puis acidifiée par 18 cm<sup>3</sup> de ClH officinal, une vigoureuse agitation facilite l'élimination de CO<sub>2</sub> libéré tandis que de l'iode libre apparaît. Le liquide refroidi est transvasé dans une ampoule à décantation et la *presque totalité* de l'iode éliminée, par trois épuisements successifs avec 125 cm<sup>3</sup> de chloroforme. Nous avons vérifié que dans ces conditions le chloroforme n'entraîne que des traces de l'éther phosphorique.

15 g. d'acétate de baryum sont alors dissous dans la solution transvasée dans un flacon, qui est additionnée d'eau de baryte saturée à 40° jusqu'à décoloration de l'iode. Après 2 à 3 jours de repos à la température ordinaire on peut recueillir un abondant précipité qui a cristallisé progressivement le long des parois du récipient.

Le précipité est recueilli, essoré et repris par 1000 cm<sup>3</sup> d'acide nitrique au 1/100°, neutralisé à la soude en présence de phtaléine. Une filtration rapide sur papier permet d'éliminer les traces de phosphate de baryum précipité. La solution sursaturée de phosphoglycolate cristallise rapidement en petits globules adhérents aux parois du vase, ces cristaux s'orientent en chaînettes microscopiques sinueuses analogues à celles des Streptocoques. Le sel recueilli est purifié par trois cristallisations successives dans les mêmes conditions.

### B. Caractère du phosphoglycolate de baryum.

(a) *Propriétés physiques.* — Le sel desséché dans le vide sulfurique se présente en plaquettes nacrées légères rappelant par leur aspect le salicylate de sodium commercial. Au microscope il se

(1) Nous exprimons nos remerciements à M. O. Bailly et M<sup>lle</sup> M. C. Bailly qui nous ont fourni les  $\alpha$ - et  $\beta$ - glycérophosphates utilisés au cours de ces recherches.

présente en amas de fines aiguilles allongées souvent groupées en paquets à forme de gerbe.

Il est très peu soluble dans l'eau, nous avons pu mesurer sa solubilité en évaporant 400 à 500 cm<sup>3</sup> de solution saturée, calcinant et dosant P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. A 26° la solubilité correspond à 18 mg. de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> par litre soit approximativement 0 g. 10 de sel par litre. A 49°, la solubilité est de 21 mg. de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> par litre.

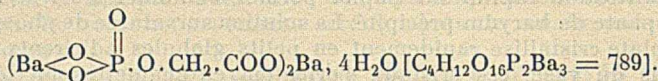
(b) *Propriétés chimiques.* — Le sel barytique ne contient pas de phosphore minéral, ne réduit pas le réactif de Nessler directement (absence d'aldéhydes) ou après action de l'acide periodique (absence d' $\alpha$ -glycérophosphate), Il n'est pas oxydable par l'acide periodique à froid; à chaud et en milieu concentré il ne donne pas avec le dioxy-1.7-naphtalène la teinte violet permanganate intense de la réaction d'Elgrüve (3) caractéristique de l'acide glycolique. Par chauffage prolongé au bain-marie une teinte rose violacé à peine perceptible se développe lentement, coloration qui peut être attribuée aux traces d'acide glycolique libéré par hydrolyse. Nous avons d'ailleurs vérifié que l'acide phosphoglycolique n'inhibe pas la réaction d'Elgrüve de l'acide glycolique ajouté au milieu.

Le sel barytique libère très lentement de l'acide phosphorique par chauffage avec SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> N et n'en libère pas par chauffage avec NaOH N. Bien que purifié en milieu nitrique, il ne contient pas de nitrates, il était en effet possible d'envisager la formation d'un sel double avec le nitrate de baryum analogue à celui préparé par Karrer et Salomon (6) avec le  $\beta$ -glycérophosphate.

Le sel de baryum isolé est un hydrate à 4H<sub>2</sub>O dont la déshydratation est lente et pénible. En 9 heures la perte d'eau est 6,6 0/0 à 100° dans le vide; le reste de l'eau ne s'élimine que vers 200°, la perte totale est alors de 9,18 0/0 (théorie 9, 11).

Le sel partiellement desséché à 100° et exposé à l'air ne reprend pratiquement pas d'eau à la température ordinaire.

L'analyse de divers échantillons du sel hydraté obtenus au cours de préparations distinctes a fourni les résultats ci-dessous qui permettent de lui appliquer la formule suivante :



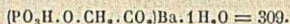
Analyse (1)	Trouvé	C 0/0 6,09; 6,12	H 0/0 1,70; 1,62	Résidu fixe 0/0 75,62; 76,04
		Baryum 0/0 32,01; 32,10	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 0/0 17,84; 17,78.	
	Calculé	C 0/0 6,08	H 0/0 1,51	Résidu fixe 0/0 (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Ca <sub>3</sub> 76,20
		Baryum 0/0 32,27	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 0/0 17,97.	

(1) Nous remercions M. Willemart qui a effectué les semi-microanalyses de notre produit.

### C. Préparation du sel acide de baryum.

Le sel tribarytique permet de préparer le sel acide décrit par Kiessling (7). En broyant au mortier le sel tribarytique avec la quantité théorique de SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> dilué nous n'avons pas obtenu de résultats encourageants, une partie du sel tribarytique n'est pas

décomposée et il se fait un mélange de l'ester acide libre et du sel acide. Nous avons préféré dissoudre le sel tribarytique dans le minimum d'acide chlorhydrique dilué et ramener à la neutralité à l'hélianthine par de la soude diluée; en ajoutant 30 0/0 d'alcool à 96° on obtient rapidement un précipité blanc cristallin se présentant en gros prismes entrecroisés. Il correspond au sel décrit par Kiessling.



Ba 0/0 Trouvé 44,0    Calculé 44,28     $\text{P}_2\text{O}_5$  0/0 Trouvé 22,4-22,7    Calculé 22,95

La molécule d'eau de cristallisation n'est pas éliminée par chauffage à 100° dans le vide (1).

#### D. Hydrolyse diastasique du phosphoglycolate.

Kiessling (7) a indiqué sans plus de détails que l'acide phosphoglycolique était hydrolysé par la phosphatase.

Nous avons étudié le comportement de notre acide en présence de phosphatases de deux sources différentes : la phosphatase d'Amande douce et la taka-diastase.

(I) *Hydrolyse par la phosphatase d'Amande.* — Nous avons déterminé le  $p_{\text{H}}$  optimum d'hydrolyse et comparé la vitesse d'hydrolyse à celle de l'hydrolyse du  $\beta$ -glycérophosphate.

TABLEAU I.

$p_{\text{H}}$	3,4	3,9	4,6	4,95	5,3	5,5	5,75	6,0	6,25	6,5	7,4
$\text{P}_2\text{O}_5$ libéré en mg.....	Traces	12	15	15	15	16	12,75	12,25	10,5	6,5	0

TABLEAU II.

Durée de l'hydrolyse à 37° (en heures).....	17	41	64	136
Pourcentage d'hydrolyse. {				
Phosphoglycolate .....	43,2	66,0	75,6	86,4
$\beta$ -glycérophosphate....	71,3	90,7	99	100

TABLEAU III.

$p_{\text{H}}$	3,1	3,4	3,7	3,9	4,3	4,6	5,1	5,35	5,65	6,1	6,5	7,4
$\text{P}_2\text{O}_5$ libéré en mg.....	0	1,0	5,25	9,5	9,5	9,0	6,0	5,5	7,0	8,75	12,5	0,75

(a)  $p_{\text{H}}$  optimum. — 3 g. 78 de sel tribarytique sont dissous dans 40 cm<sup>3</sup> de ClHN, le baryum est précipité par 10 cm<sup>3</sup> de SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> à 20 0/0, après filtration la solution dans laquelle l'on dissout 10 g.

(1) Nous avons également obtenu un autre dérivé barytique de l'acide phosphoglycolique dont les événements ne nous ont pas permis de poursuivre l'étude. La solution saturée de phosphoglycolate tribarytique obtenue par neutralisation de la solution acide donne immédiatement par chauffage à 100° un précipité amorphe hygroscopique perdant son eau à 100° ou dans le vide et la reprenant à l'air. Ce corps ne devient bien sec que par chauffage à 160°

de citrate trisodique est neutralisée à la phtaléine et amenée à 200 cm<sup>3</sup> par addition d'eau distillée, la solution obtenue est environ M/20; 10 cm<sup>3</sup> de cette solution sont mélangés à 10 cm<sup>3</sup> de suspension de phosphatases d'Amande (émulsine Hérissey) à 1/500, SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>N q. s. pour ajuster au p<sub>H</sub> désiré et H<sub>2</sub>O q. s. : 50 cm<sup>3</sup>

Le phosphore minéral libéré après 24 heures à 37° est dosé après élimination des protéines et précipitation sous forme de phosphate ammoniaco-magnésien selon le protocole habituellement utilisé par l'un de nous (1) (2). Nos résultats sont réunis dans le tableau 1.

Le p<sub>H</sub> optimum se situe vers 5,5 mais l'optimum est assez aplati du côté de la zone acide, la courbe d'activité en fonction de p<sub>H</sub> se rapproche de celles d'autres esters mono-orthophosphoriques : (esters méthylique, glycolique, *n*-butylique, allylique). J. Courtois et M<sup>lle</sup> J. Manouvrier (2).

(b). *Comparaison avec l'hydrolyse du β-glycérophosphate.* — A 100 cm<sup>3</sup> de phosphoglycolate ou de glycérophosphate M/40 nous avons ajouté de l'acide sulfurique N q. s. pour obtenir un p<sub>H</sub> de 5,95, 0 g. 30 de phosphatase d'Amande et de l'eau q. s. p. 115 cm<sup>3</sup>. Les pourcentages d'hydrolyse des deux substrats sont indiqués dans le tableau 2.

L'acide phosphoglycolique est hydrolysé plus lentement que l'acide β-glycérophosphorique, la différence est à peu près de même ordre que celle que l'on relève entre l'hydrolyse de cet acide β-glycérophosphorique et celle des acides *n*-propyl et *n*-butyl monoorthophosphoriques. J. Courtois et M<sup>lle</sup> J. Manouvrier (2).

(II) *Hydrolyse par la taka-diaxase.* — Nous avons déterminé le p<sub>H</sub> optimum de cette hydrolyse. 10 cm<sup>3</sup> de solution M/20 de phosphoglycolate sont mélangés à 10 cm<sup>3</sup> de citrate trisodique à 5 0/0, SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>N en quantités variables pour ajuster à un p<sub>H</sub> déterminé, 0 g. 10 de taka-diaxase en poudre (Parke-Davies) et de l'eau distillée q. s. p. 50 cm<sup>3</sup>.

Après 24 heures à 37° l'acide phosphorique est précipité directement par la mixture magnésienne et dosé par la méthode de Copaux.

Nos résultats sont rassemblés dans le tableau 3. La courbe d'activité en fonction du p<sub>H</sub> présente deux optima, le premier vers 3,9-4,3 et le second plus saillant vers 6,5. Le premier optimum correspond à celui que l'un de nous (1) avait observé avec les α et β-glycérophosphates et les propyl et isopropylphosphates en présence de tampon citrique. Le second qui ne s'observe pas en milieu citrique avec les glycérophosphates et les propylphosphates a été signalé par Neuberg et Schuchardt (9) précisément avec des éthers phosphoriques possédant une fonction acide organique : acides phosphopyruvique, phosphoglycérique et phosphotartrique.

Nous avons ainsi une confirmation indirecte de la présence d'une fonction acide organique dans notre ester phosphorique.

Comment interpréter ce second optimum ? Il est généralement admis (1) que la taka diaxase renferme deux phosphatases de types différents. Il est possible que la phosphatase dont l'optimum se place vers 6, hydrolyse beaucoup plus facilement les esters phosphoriques d'acides alcools que les autres esters.

### Conclusions.

Le diosephosphate (ester monoorthophosphorique de l'aldéhyde glycolique) est oxydé par l'hypoiodite en acide phosphoglycolique identifié sous forme d'un nouveau corps le sel tribarytique hydraté  $(\text{BaPO}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO})_2\text{Ba}$ ,  $4\text{H}_2\text{O}$ , ce sel peu soluble dans l'eau permet d'en préparer le sel acide précédemment décrit par Kiessling.

L'acide phosphoglycolique est hydrolysé par les phosphatases d'Amande douce et de la taka-diastrase : l'hydrolyse par cette dernière est analogue à celle des autres esters phosphoriques d'acides alcools.

### BIBLIOGRAPHIE

- (1) COURTOIS (J.) *Th. Doct. Sc. Phys.*, Paris 1938.
- (2) COURTOIS (J.) et MANOUVRIER (M<sup>lle</sup> J.) *C. R. Soc. Biol.*, 1939, 131, 57 et *Enzymologia*, 1939, 6, 342.
- (3) ELGRUVE, *Z. Anat. Chem.*, 1922, 89, 121.
- (3 bis) FLEURY (P.) et COURTOIS (J.), *C. R. Ac. Sc.*, 1939, 209, 219.
- (4) FLEURY (P.) et PARIS (R.) *J. Pharm. Chim.*, 1933, 18, 470.
- (5) FISCHER (E.) et LANDSTEINER (K.) *Ber.*, 1892, 25, 2549.
- (6) KARRER (P.) et SALOMON (H.), *Helv. Chim. Acta.*, 1926, 9, 3.
- (7) KIESSLING (W.) *Ber.*, 1935, 68, 243.
- (8) LANGE (J.) et PARIS (C.), *J. Pharm. et Chim.*, 1935, 21, 403.
- (9) NEUBERG (C.) et SCHUCHARDT (W.), *Enzymologia*, 1936, 1, 39.

Travail des laboratoires de Chimie Biologique  
(Professeur H. Hérissé) et Hydrologie (P. Fleury, Chargé de Cours)  
de la Faculté de Pharmacie de Paris.

### N° 5. — Recherches sur le diosephosphate. II. — Hydrolyse chimique et diastasique; par MM. Paul FLEURY et Jean COURTOIS.

(9.5.1940.)

Les esters monoorthophosphoriques des alcools saturés et des polyols sont des corps très résistants à l'action des acides dilués et pratiquement inattaquables par les alcalis dilués. Les triosephosphates, esters phosphoriques de l'aldéhyde glycérique et de la dioxycétone, sont par contre hydrolysés assez facilement par les acides dilués et décomposés très rapidement par les alcalis dilués.

Nous avons étudié le comportement de leur homologue inférieur, le diosephosphate; nous montrons qu'il est facilement hydrolysé par les acides dilués à une vitesse qui se rapproche de la vitesse d'hydrolyse des triosephosphates, mais, tandis que ces derniers, sous l'action des acides dilués, donnent de l'acide phosphorique et du méthylglyoxal (et non pas l'aldéhyde glycérique ou la dioxycétone), le diosephosphate libère de l'acide phosphorique et de l'aldéhyde glycolique. L'hydrolyse acide du diosephosphate et son hydrolyse diastasique par la phosphatase d'Amande donnent les mêmes produits.

La soude diluée libère lentement et partiellement l'acide phosphorique du diosephosphate qui est beaucoup moins alcalinolabile que les triosephosphates (7 bis).

*Introduction.* — Les esters monoorthophosphoriques des alcools gras ou éthyléniques et des polyols ne sont pratiquement pas saponifiés par les alcalis dilués,

Dès 1898, Cavalier (3) a montré que les sels des monoesters acides (méthylique, éthylique, allylique) sont pratiquement indécomposables en solution aqueuse ou alcaline, même à 90°.

Par la suite Plimmer et Scott (20) ont montré que le glycérophosphate résistait à l'action des alcalis. Enfin l'un de nous, avec Sutu (11), a pu observer que les  $\alpha$  et  $\beta$ -glycérophosphates n'étaient pratiquement pas hydrolysés par la soude concentrée après une ébullition de 8 heures.

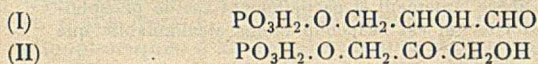
Par contre les acides dilués hydrolysent, bien que très lentement, les monoesters phosphoriques, Cavalier (3), Plimmer et Scott (20), O. Bailly (2), Fleury et Sutu (11), etc... A la différence des hydrolyses classiques des sucres, éthers-sels, etc..., les acides faibles comme l'acide acétique dédoublent plus rapidement les glycérophosphates que les acides forts. Malengreau et Prigent (17). On a interprété cette stabilité particulière des monoesters phosphoriques en les assimilant non à des éthers-sels mais à des éthers-oxydes; l'oxhydrile des phosphates monoacides se comporte comme un oxhydrile phénolique. Comme le signale O. Bailly (2), « King et Pyman ont montré que de même que les phénates alcalins réagissent sur l' $\alpha$ -monochlorhydrine de la glycérine en solution aqueuse pour donner naissance aux phénoxypropanediols, le phosphate neutre de sodium, dans les mêmes conditions, réagit sur la même chlorhydrine avec formation d' $\alpha$ -glycérophosphate de sodium ». Bailly (2) a également pu généraliser cette observation en préparant divers esters phosphoriques en faisant réagir les iodures d'alcoyle sur le phosphate trisodique.

Parmi les faits les plus caractéristiques qui montrent l'analogie entre la liaison monoester phosphorique et la fonction éther-oxyde on peut citer une expérience de Karrer et Benz (14); les acides dilués réagissent sur le diméthoxy- $\alpha$ -glycérophosphate de diméthyle en libérant très lentement l'acide phosphorique; cette libération ne s'accompagne pas comme l'on pourrait le prévoir de celle du  $\beta$ . $\gamma$ -diméthoxyglycérol mais de celle du glycérol. Ainsi l'acide phosphorique et les deux méthoxy sont libérés en même temps.

Au cours de ces dernières années, les nombreuses recherches effectuées sur les processus intermédiaires de la dégradation des glucides par les êtres vivants ont permis l'isolement de nouveaux esters phosphoriques.

Certains de ces esters ne présentent pas le caractère dit « d'éther-oxyde » des autres esters phosphoriques; en effet les esters possédant une fonction aldéhydique ou cétonique au voisinage de la fonction alcoolique unie à l'acide phosphorique sont facilement dédoublés par les alcalis et les acides.

Les triosephosphates sont les esters de l'aldéhyde glycérique (I) et de la dioxyacétone (II).



Ces deux corps isomères sont totalement décomposés par la soude normale en quelques minutes à la température ordinaire, l'acide phosphorique est mis en liberté et le triose donne de l'acide lactique Meyerhof et Lohmann (18).

A 100° les acides dilués dédoublent rapidement les triosephosphates en acide phosphorique et méthylglyoxal. Kiessling (15).

D'autres esters où la fonction aldéhydique est au voisinage de la liaison ester sont également très acidolabiles : ce sont l'acide glucose-1-phosphorique ou ester de Cori, Kiessling (16) les acides mannose-1 et galactose-1-phosphorique Colowick (4).

Il nous a paru intéressant de rechercher si le diosephosphate se comportait comme les esters phosphoriques type éther-oxyde ou bien au contraire perdait ce caractère comme ses homologues supérieurs les triosephosphates. Nous avons ainsi été amenés à envisager successivement l'action sur le diosephosphate des alcalis, des acides dilués et d'un réactif moins brutal, mais plus spécifique, la phosphatase d'Amande douce.

### (I) Action des alcalis sur le diosephosphate.

Nous avons étudié l'action de la soude normale sur le diosephosphate. Nous avons suivi le protocole opératoire suivant : 5 cm<sup>3</sup> d' $\alpha$ -glycérophosphate environ M/10 (1) sont oxydés en diosephosphate par contact de 10 minutes à 20° avec 10 cm<sup>3</sup> d'acide périodique N/10, le milieu étant acidifié par 2 cm<sup>3</sup> de SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>N. L'oxydation terminée, l'acidité du milieu est neutralisée par 1,4 cm<sup>3</sup> de soude 2N, le liquide amené à 20 cm<sup>3</sup> est mélangé à 20 cm<sup>3</sup> de soude 2N. Le flacon est plongé dans un bain-marie bouillant. A ce flacon est adapté un réfrigérant à reflux.

L'acide phosphorique libéré est dosé par la technique de Copaux (5) après isolement préalable sous forme de phosphate ammoniacomagnésien.

Dans le tableau I nous avons groupé les résultats obtenus. Nous avons calculé la constante des réactions monomoléculaires  $K = \frac{1}{t}$

$\log \frac{a}{a-x}$ .  $x$  est la proportion de substance de concentration ini-

TABLEAU I.

Durée de la réaction (en heures)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> libéré en mg.	K × 10 <sup>5</sup>	
		Hydrolyse de 100 0/0	Hydrolyse de 50 0/0
0,16	5,75	10,89	29,8
0,33	7,5	9	21
0,75	10,8	6,14	16,2
1,0	11,25	4,84	13
1,5	11,75	3,41	9,4
2,25	14,25	2,91	9,7
3,0	14,5	2,23	7,8
6,0	16	1,28	5,7
12,0	18	0,71	"
24,0	19	0,41	"

(1) 5 cm<sup>3</sup> de cette solution renferment 34,5 mg. de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

tiale  $a$ , décomposée au temps  $t$  ( $t$  en secondes-logarithmes vulgaires).

Nous avons d'abord calculé  $K$  comme si la réaction provoquait la libération de la totalité du phosphore. Mais comme cette libération n'excède que difficilement 50 0/0 du phosphore, nous avons aussi calculé  $K$  comme si la réaction ne portait que sur la moitié du phosphore.

La soude libère donc lentement et incomplètement l'acide phosphorique du diosephosphate, cette libération ne dépasse que très difficilement 50 0/0 et n'est pas une réaction monomoléculaire, la vitesse de réaction diminuant régulièrement. On pouvait supposer que par une sorte de cannizzarisation le diosephosphate donnait un ester stable et un autre alcalinolabile, si cela se produit l'ester alcalinolabile n'est pas hydrolysé selon une réaction monomoléculaire car la constante des réactions monomoléculaires calculée pour l'hydrolyse de 50 0/0 du phosphore total diminue régulièrement au cours de la réaction.

A 37° on retrouve sensiblement les mêmes résultats, la libération du phosphore étant plus lente, nous avons jugé inutile de réunir dans le tableau II les valeurs de  $K$  qui pour la libération des 50 0/0 du phosphore diminuent régulièrement comme à 100°.

TABLEAU II.

Journées de contact à 37°.....	0,3	1	2	3	6	12	14	22
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> en mg. libérés.....	3	5,8	8	11	11,5	13,5	16	15

Nous pouvons en déduire que le diosephosphate est considérablement plus alcalinolabile que les esters phosphoriques « type éther-oxyde », toutefois l'alcalinolabilité est infiniment plus faible que celle des triosephosphates. Nous nous proposons d'étudier plus complètement l'action de la soude sur le diosephosphate mais les événements nous ont empêchés de poursuivre ces recherches.

### (II) Action des acides sur le diosephosphate.

Nous avons utilisé 2 acides minéraux ClH et SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> N et un acide organique CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H N; le diosephosphate a été obtenu comme dans les expériences avec la soude normale, mais en substituant à cette dernière 20 cm<sup>3</sup> de ClH ou SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> 2N. Les chiffres rassemblés dans le tableau III montrent que les 2 acides hydrolysent très rapide-

TABLEAU III.

ClH N		SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> N	
Minutes d'hydrolyse	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> libéré en mg.	Minutes d'hydrolyse	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> libéré en mg.
5	11,25	5	6,25
10	19,75	10	14,75
15	28,75	15	19,5
30	33	30	28,25
60	34	45	34,5



ment le diosephosphate. Cette rapidité ne nous a pas permis de déterminer la constante de la réaction monomoléculaire d'hydrolyse car la réaction n'est pas régulière pendant le temps qui sépare le moment initial où le flacon est plongé dans le bain-marie de celui où la température de son contenu est voisine de 100°.

Par interpolation graphique nous avons pu déterminer la durée de la réaction nécessaire pour que l'hydrolyse atteigne 50 0/0 : 8 minutes environ en milieu chlorhydrique et 12 minutes en milieu sulfurique.

Il est également possible d'hydrolyser le diosephosphate par les acides dilués à 37°, dans ces conditions nous avons pu mesurer la constante des réactions monomoléculaires (Tableau IV).

TABLEAU IV.  
Hydrolyses à 37°.

ClH N			SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> N		
Durée de l'hydrolyse (en heures)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> libéré en mg.	K × 10 <sup>7</sup> (1)	Durée de l'hydrolyse (en heures)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> libéré en mg.	K × 10 <sup>7</sup>
8	8,7	44,8	8	4,25	20,1
24	20,6	46,8	24	12,1	22,1
31	21,5	38,9	48	23,5	29,5
40	26,5	45,5	72	27	26,4
48	27,5	41,5	312	34	

$$(1) K = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x} \quad t \text{ en secondes, log vulgaires.}$$

Comme à 100° l'acide chlorhydrique hydrolyse le diosephosphate plus rapidement que l'acide sulfurique. A 37° les hydrolyses par les deux acides se comportent comme des réactions monomoléculaires.

Nous avons complété ces essais en étudiant l'hydrolyse dans l'acide acétique N.

TABLEAU V.

37°		100°		
Durée d'hydrolyse (en jours)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> libéré en mg.	Durée de l'hydrolyse (en heures)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> libéré en mg.	K × 10 <sup>5</sup>
1	0	0,5	2,75	20,3
10	2,4	1	6,75	26,6
77	17,25	2	11,6	25,1
		3	13,3	20,3
		6	25,75	28,4

Ces essais montrent que l'acide acétique hydrolyse beaucoup plus lentement le diosephosphate que les acides forts, l'hydrolyse acétique à 37° et 100° se comportant comme une réaction monomoléculaire. Ces faits semblent nettement différencier le diosephosphate des glycérophosphates hydrolysés plus rapidement par les acides organiques que par les acides minéraux. Malengreau et Prigent (17). Nous avons ainsi été amenés à comparer l'hydrolyse du diosephosphate et celle d'un glycérophosphate dans les mêmes conditions opératoires.

Il était inutile d'employer le  $\beta$ -glycérophosphate puisque ce dernier est transposé en  $\alpha$  par chauffage en milieu acide. M<sup>16</sup> M. C. Bailly (1). Nous avons utilisé l' $\alpha$ -glycérophosphate dont la transposition inverse est beaucoup plus limitée.

Nos expériences sont réalisées en présences d'iodate pour nous placer dans les mêmes conditions que celles réalisées dans nos essais avec le diosephosphate.

5 cm<sup>3</sup> d' $\alpha$ -glycérophosphate M/10 sont mélangés à 10 cm<sup>3</sup> d'iodate de potassium M/20 et 15 cm<sup>3</sup> d'acide 2N, le flacon muni d'un réfrigérant est plongé dans un bain-marie bouillant, les résultats de ces expériences sont groupés dans le tableau VI.

TABLEAU VI.

ClH N			SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> N			CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H N		
Heures d'hydrolyse	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> libéré en mg.	K × 10 <sup>7</sup>	Heures d'hydrolyse	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> libéré en mg.	K × 10 <sup>7</sup>	Heures d'hydrolyse	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> libéré en mg.	K × 10 <sup>7</sup>
1	1,5	54	2	0,45	8	1	1,03	36
2	2,3	41	9	1,66	6,75	2	1,9	34
3	2,5	30	14	2,8	7,4	6	5,4	33,4
6	3,3	21	24	4,38	7,27	12	10,0	33,4
9	4,25	17	30	5,4	7,0	24	16,5	31,4
12	5,5	17	30	8,6	"			
24	7,5	12						

Les hydrolyses sulfurique et acétique se comportent comme des réactions monomoléculaires, par contre l'action de ClH est irrégulière; la vitesse de réaction décroît progressivement et le mélange réactionnel se colore en jaune, il y a vraisemblablement des réactions secondaires, comme l'oxydation de ClH par l'acide iodique.

Il nous a été impossible d'étudier les hydrolyses à 37°; après 2 mois, la quantité de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> libéré est de l'ordre de 1 mg. Si nous comparons les résultats obtenus à 100° nous pouvons observer que l'hydrolyse par les acides forts du diosephosphate est sensiblement aussi rapide que celle des triosephosphates mesurée par Kiessling (15) et Meyerhof et Lohmann (18). Elle est par contre incomparablement plus rapide que celle d'un ester phosphorique du type « éther-oxyde » l' $\alpha$ -glycérophosphate.

A 100° il faut environ 120 heures pour hydrolyser 50 0/0 de l' $\alpha$ -glycérophosphate par SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> N, c'est-à-dire environ 600 fois plus de temps que pour hydrolyser dans les mêmes conditions 50 0/0 du diosephosphate.

L'hydrolyse acétique permet également de différencier les 2 esters; l'acide acétique hydrolyse plus rapidement l' $\alpha$ -glycérophosphate que ne le fait l'acide sulfurique.

Inversement les acides minéraux dédoublent beaucoup plus rapidement le diosephosphate que l'acide organique. Il en résulte que l'hydrolyse du diosephosphate à 100° par CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H N n'est que 7 fois plus rapide pour le diosephosphate que pour l' $\alpha$ -glycérophosphate.

Ainsi le diosephosphate comme les triosephosphates ne semble pas posséder le caractère « éther-oxyde » des esters phosphoriques non aldéhydiques.

(III) *Hydrolyse diastasique du diosephosphate.*

Paris (19) a montré que le diosephosphate libérait de l'acide phosphorique sous l'influence de la phosphatase d'Amande douce. Nous avons déterminé le  $p_H$  optimum de cette réaction. 6 g. de diosephosphate de baryum préparé selon la technique décrite dans le mémoire précédent (8) sont dissous dans 400 cm<sup>3</sup> d'acide acétique à 2,5 0/0. Le baryum est précipité par addition de 20 cm<sup>3</sup> de SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> à 20 0/0 en vol., le filtrat est neutralisé à la phénolphthaléine et complété à 500. 10 cm<sup>3</sup> de cette solution contenant 35 mg. de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> organique et des traces de phosphore minéral sont opposés 5 h. à 37° à 10 cm<sup>3</sup> de suspension de phosphatase d'Amande (émulsine Hérissey (13) à 0 g. 50 0/0), de l'acide acétique au 1/10° pour ajuster au  $p_H$  désiré et de l'eau distillée Q. S. pour 50 cm<sup>3</sup>. Le phosphore libéré est dosé par la technique habituelle (6) (8). Un témoin au même  $p_H$  permet de retrancher le phosphore libéré par l'hydrolyse spontanée non négligeable du substrat.

Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau VII.

TABLEAU VII.

$p_H$ .....	4,0	4,3	4,7	4,9	5,2	5,35	5,5	5,75	6,05	6,2	6,9
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> libéré en mg.....	5	10	12,5	13,5	15,0	15,75	16,5	15,5	15,5	12,5	0,5

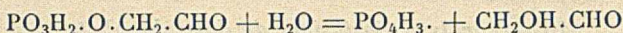
Comme pour l'acide phosphoglycolique (8) et d'autres esters phosphoriques (6) le  $p_H$  optimum assez aplati se situe vers 5,5, il est sensiblement le même que pour les autres esters hydrolysables par la phosphatase d'Amande : esters ds l'acide glycolique, du glycérol, du glycol, des alcools méthylique, *n*-propylique, isopropylique, *n*-butylique et allylique (6) (8).

Cette phosphatase du type A<sub>2</sub> de la classification de Folley et Kay (12) possède donc le même  $p_H$  optimum pour des esters phosphoriques à constitution chimique différente.

Le diosephosphate se classe en outre parmi les plus rapidement hydrolysables de ces substrats, leur vitesses d'hydrolyse diastasique étant d'ailleurs du même ordre de grandeur.

*Etude des produits de l'hydrolyse chimique et diastasique du diosephosphate.*

Nous avons vu que le diosephosphate était hydrolysé par les acides minéraux à une vitesse qui se rapproche de celle de l'hydrolyse des triosephosphates; ces derniers corps étant dédoublés en acide phosphorique et méthylglyoxal, il est vraisemblable que le méthylglyoxal résulte de la déshydratation des trioses libérés mais il n'est pas impossible que le triosephosphate soit transformé au moment de son hydrolyse en un ester instable générateur de méthylglyoxal bien qu'il soit difficile de concevoir une formule théoriquement acceptable pour ce corps hypothétique. Nous avons pu vérifier que l'hydrolyse acide du diosephosphate s'effectue selon le schéma :



L'aldéhyde glycolique libéré a été identifié par ses caractères analytiques. De plus ces réactions analytiques sont identiques quel que soit le mode d'hydrolyse (par les acides ou par voie diastatique). Ce fait écarte l'hypothèse d'une transformation possible, sous l'influence des acides du produit primaire d'hydrolyse.

Nous n'avons pas cherché à isoler le diose qui, très instable (E. Fischer et Landsteiner [7]) et tendant à se polymériser, n'aurait pu être identifié avec certitude.

Il était en outre inutile de chercher à en préparer l'osazone puisque cette dernière apparaît directement avec le diosephosphate (P. Fleury et Paris [10]).

Nos essais ont été effectués sur le diosephosphate de baryum dont nous avons utilisé soit la solution chlorhydrique soit la solution acétique privée de baryum par  $\text{SO}_4\text{H}_2$  et neutralisée.

Avant et après hydrolyse nous avons procédé sur ces solutions aux déterminations suivantes.

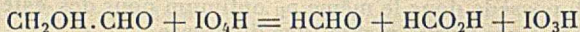
(1) *Dosage de l'acide phosphorique libéré.*

(2) *Dosage de l'aldéhyde glycolique par 2 méthodes.*

(a) *Par son pouvoir cupro-réducteur à froid.* Ce dernier est évalué selon le principe de la technique de Bertrand, la cupro-réduction étant réalisée par un contact de 2 heures à 20°.

Nous avons vérifié que le diosephosphate n'est pas cupro-réducteur dans ces conditions (1). Ainsi le diosephosphate qui réduit les sels mercuriques en milieu alcalin au même titre que l'aldéhyde glycolique est sans action sur la liqueur de Fehling, ce qui montre la plus grande spécificité de ce réactif.

(b) *Par son oxydation au moyen de l'acide periodique, celle-ci s'effectue selon l'équation :*



Une molécule de diose réduit une molécule d'acide periodique en donnant naissance à une molécule de formol dosé gravimétriquement par pesée de sa combinaison avec le dimédon selon la technique de P. Fleury et Lange (9).

(3). *Mesure de l'action mercurio-réductrice sur le réactif de Nessler à froid.*

Ce dosage effectué selon le protocole opératoire de P. Fleury et Lange permet de connaître la concentration de l'ensemble des composés aldéhydiques (diosephosphate, diose et formol).

(1) SOBOTKA (*J. Biol. Chem.*, 1926, 69, 217) a montré que le pouvoir réducteur du glucose est surtout diminué par la présence d'un groupe méthyle au voisinage du carbone réducteur, l'estérification par l'acide phosphorique de la fonction alcoolique de l'aldéhyde glycolique diminue de même le pouvoir réducteur.

Les tableaux VIII et IX contiennent les résultats de nos expériences dans diverses conditions.

En faisant varier les divers facteurs : agent d'hydrolyse, durée de cette dernière, concentration en diosephosphate, les résultats obtenus sont dans l'ensemble identiques.

(a) Il y a un net parallélisme entre la libération du phosphore exprimé en  $\text{PO}_4\text{H}_3 \frac{M}{20}$  et l'apparition de quantités équimoléculaires d'une substance réduisant une molécule d'acide periodique comme le fait l'aldéhyde glycolique.

TABLEAU VIII.

Les chiffres se rapportent à 100 cm<sup>3</sup> de solutions de diosephosphate à diverses concentrations hydrolysées plus ou moins complètement.

REMARQUE — En ce qui concerne les hydrolyses par ClH, les valeurs indiquées dans une même colonne verticale ont été obtenues avec une même solution de diosephosphate.

Agent d'hydrolyse	Phosphatase d'Amande douce à + 37°			SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> N à + 100°	ClH N à + 100°			
	18 heures	23 heures	3 jours		30 min.	10 min.	15 min.	15 min.
Durée de l'hydrolyse .....	18	23	3	30	10	15	15	15
Cm <sup>3</sup> d'acide periodique N/10 (M/20) consommés pour oxyder le corps libéré..	32	32,5	35	40			32	45
Cm <sup>3</sup> de formol M/20 formés par oxydation periodique du corps libéré par hydrolyse.....	30		34,8			31	30,5	41
Cm <sup>3</sup> de PO <sub>4</sub> H <sub>3</sub> M/20 libérés par hydrolyse.....	33	32,8	35,2	40	38	28,4	33,8	48
Cm <sup>3</sup> de MnO <sub>4</sub> K N/10 utilisés pour doser indirectement l'action cupro-réductrice du corps libéré par hydrolyse...	17,6	16,9	16		18,3	11,73	17	
Rapport $\frac{10_4\text{H N/10}}{\text{MnO}_4\text{K N/10}}$ .....	1,8	1,92	2,18				1,88	
Rapport $\frac{\text{PO}_4\text{H}_3 \text{ M/20}}{\text{MnO}_4\text{K N/10}}$ .....	1,87	1,91	2,2		2,07	2,42	1,98	

TABLEAU IX.

Variations du pouvoir mercurio-réducteur de 100 cm<sup>3</sup> de solution de diosephosphate à concentration variable et soumis à une hydrolyse plus ou moins poussée.

REMARQUE. — En ce qui concerne les hydrolyses chlorhydriques, chacune des valeurs portées dans une même colonne verticale a été obtenue avec une solution de diosephosphate d'un titre particulier.

Agent d'hydrolyse	Phosphatase d'Amande douce à 37°			SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> N à + 100°	ClH N à 100°					
	18 heures	23 heures	3 jours		30 min.	10 min.	15 min.	15 min.	20 min.	30 min.
Durée de l'hydrolyse .....	18	23	3	30	10	15	15	20	30	30
Cm <sup>3</sup> d'aldéhydes M/20 avant hydrolyse .....	33,5	33,5	33,5	27	42	70	142	36	36	24,6
Cm <sup>3</sup> d'aldéhydes M/20 après hydrolyse .....	34,5	33,5	31,5	28	44	72	146	37	38	25,3
Cm <sup>3</sup> d'aldéhydes M/20 après hydrolyse et oxydation periodique.....	35				43	70		36		25

(b) La réduction d'une molécule d'acide périodique par le corps libéré par hydrolyse fait apparaître une molécule de formol comme dans l'oxydation de l'aldéhyde glycolique.

(c) Le parallélisme entre la quantité d'acide phosphorique libéré et celle d'acide périodique réduit d'une part, et la libération d'un corps cupro-réducteur à froid d'autre part est moins net mais suffisamment probant pour confirmer la libération d'aldéhyde glycolique par hydrolyse.

Les variations légères des rapports  $\frac{10_4\text{H}}{\text{MnO}_4\text{K}}$  et  $\frac{\text{PO}_4\text{H}_3}{\text{MnO}_4\text{K}}$  (1) dans les diverses hydrolyses semblent dues au fait que l'action cupro-réductrice de l'aldéhyde glycolique n'est pas directement proportionnelle à sa concentration.

Ce fait ne saurait surprendre car il s'observe dans tous les dosages de sucres par la technique de Bertrand. Nous avons d'ailleurs vérifié que des dosages effectués sur des prises d'essais différentes du même échantillon n'ont pas fourni des pouvoirs cupro-réducteurs directement proportionnels aux volumes des prises d'essais.

(d) La libération d'une molécule d'aldéhyde glycolique par hydrolyse d'une molécule de diosephosphate est confirmée par le fait que le *pouvoir mercurio-réducteur de nos solutions ne varie pas par hydrolyse* puisque la fonction aldéhydique du premier corps est conservée dans son produit d'hydrolyse.

Nous avons d'ailleurs vérifié qu'il ne se libérait pas de formol dans ces diverses hydrolyses.

Quelques essais ont montré que l'oxydabilité des aldéhydes par le mélange iode-carbonate de sodium ne variait pas non plus au cours des hydrolyses, ce qui confirme les chiffres obtenus en dosant le pouvoir mercurio-réducteur.

(e) La présence d'aldéhyde glycolique dans la liqueur hydrolysée est confirmée par le fait que l'oxydation périodique de cette liqueur qui a pour effet de substituer une molécule de formol à une d'aldéhyde glycolique *n'amène comme il se doit, aucune variation du pouvoir mercurio-réducteur.*

De ces diverses observations nous pouvons donc en conclure que le diosephosphate est hydrolysé et non décomposé, d'ailleurs l'identité des réactions analytiques après des hydrolyses aussi différentes que l'hydrolyse par les acides minéraux et celle par la phosphatase permet d'écarter l'hypothèse d'une modification ou destruction du radical carboné du diosephosphate par les acides.

*Conclusions.* — 1). A 37° et 100° la soude normale libère de l'acide phosphorique du diosephosphate; cette libération ne s'effectue pas selon une réaction monomoléculaire, elle est lente et ne dépasse pratiquement pas 50 0/0 du phosphore total. Le diosephosphate diffère donc à la fois des esters phosphoriques type

(1) Le volume de solution de permanganate consommé dans le dosage selon Bertrand est utilisé directement comme traduisant le pouvoir cupro-réducteur de nos solutions.

éther-oxyde qui ne sont pratiquement pas décomposés par la soude et des triosephosphates extrêmement alcalinolabiles.

2) Le diosephosphate est rapidement hydrolysé par les acides minéraux dilués, cette hydrolyse, infiniment plus rapide que celle des esters phosphoriques type éther-oxyde, s'effectue sensiblement à la même vitesse que celle des triosephosphates.

3) L'acide acétique hydrolyse plus rapidement l' $\alpha$ -glycérophosphate (ester type éther-oxyde) que ne le fait l'acide sulfurique. Par contre l'acide sulfurique hydrolyse plus rapidement le diosephosphate que ne le fait l'acide acétique.

4) La phosphatase d'Amande douce hydrolyse le diosephosphate à une vitesse voisine de celle où sont hydrolysés les esters phosphoriques du glycérol et de l'alcool méthylique, Le  $p_H$  optimum d'hydrolyse est de 5,5 comme pour ces divers substrats.

5) Les acides minéraux et la phosphatase d'Amande hydrolysent le diosephosphate en une molécule d'acide phosphorique et une d'aldéhyde glycolique comme nous avons pu le vérifier par les résultats concordants obtenus avec des techniques analytiques variées.

#### BIBLIOGRAPHIE

- (1) BAILLY (M<sup>lle</sup> M. C.), *C. R.*, 1938, 206, 1902.
- (2) BAILLY (O.), *Bull. Soc. Chim. France*, 1919, 25, 240.
- (3) CAVALIER (J.), *C. R.*, 1898, 127, 114.
- (4) COLOWICK (S. P.), *J. Biol. Chem.*, 1938, 124, 557.
- (5) COPAUX (H.), *C. R.*, 1921, 173, 656.
- (6) COURTOIS (J.) et MANOUVRIER (M<sup>lle</sup> J.), *C. R., Soc. Biol.*, 1939, 131, 57 et *Enzymologia*, 1939, 6, 342.
- (7) FISCHER (E.) et LANDSTEINER (K.), *Ber.*, 1892, 25, 2549.
- (7 bis) FLEURY (P.) et COURTOIS (J.), *C. R. Ac. Sc.*, 1939, 209, 219.
- (8) FLEURY (P.) et COURTOIS (J.), mémoire précédent.
- (8) FLEURY (P.) et LANGE (J.), *J. Pharm. Chim.*, 1933, 17, 107, 196, 313 et 409.
- (10) FLEURY (P.) et PARIS (R.), *J. Pharm. Chim.*, 1933, 18, 470.
- (11) FLEURY (P.) et SUTU (Z.), *Bull. Soc. Chim. France*, 1926, 39, 1716.
- (12) FOLLEY (S. J.) et KAY (H.), *Ergebn. Enzymforsch.*, 1936, 5, 159.
- (13) HÉRISSEY (H.), *Th. Doct. Univ. Pharm.*, Paris 1899.
- (14) KARRER (P.) et BENZ (P.), *Helv. Chim. Acta*, 1926, 9, 23.
- (15) KIESSLING (W.), *Ber.*, 1934, 67, 869.
- (16) KIESSLING (W.), *Biochem. Z.*, 1938, 298, 421.
- (17) MALENGREAU (F.) et PRIGENT (G.), *Z. Physiol. Chem.*, 1911, 73, 68.
- (18) MEYERHOF (O.) et LOHMANN (K.), *Biochem. Z.*, 1934, 271, 89.
- (19) PARIS (R.), *Th. Doct. Univ. Pharm.*, Paris 1935.
- (20) PLIMMER (A.) et SCOTT (F. H.), *J. Chem. Soc. London*, t. 93, p. 1705.

(Travail des laboratoires de Chimie Biologique  
(Professeur H. Hérisséy et Hydrologie (P. Fleury, Chargé de cours)  
de la Faculté de pharmacie de Paris).

N° 6. — Le volume moléculaire des cristaux; par  
Raymond LAUTIÉ.

(27.5.1940.)

Par rapport aux volumes atomiques cristallins des gaz nobles, les volumes moléculaires cristallins des corps composés d'un groupe correspondant s'alignent chaque fois que le groupe est isocristallin ou que la densité est peu sensible à l'état cristallin, ce qui est assez exceptionnel. Les volumes moléculaires cristallins sont rarement additifs, même en ne considérant que des composés isocristallins. Dans une série correspondante isocristalline, les constantes réticulaires et la chaleur moléculaire de formation à 18°, sont fonction linéaire de la racine cubique du volume moléculaire.

J'appelle volume atomique, le quotient du poids atomique de l'élément chimique par la densité absolue du cristal. J'appelle volume moléculaire, le quotient du poids moléculaire du composé par la densité absolue du cristal. Ces densités varient avec la température, mais cependant assez peu pour qu'il soit inutile de préciser la température de référence. En toute rigueur, il faudrait se rapporter à une température commune ou mieux au zéro absolu. Les légères erreurs ainsi commises, ne peuvent en rien changer les résultats généraux qui suivent. Il est beaucoup plus important de spécifier le système cristallin avec exactitude, *car la densité varie très souvent dans de larges proportions avec la nature de la maille cristalline*. Rares sont les cas où la densité n'est pas influencée par les changements du réseau. Aussi les résultats des comparaisons entre volumes moléculaires cristallins n'ont en général de sens que si l'on précise rigoureusement le type cristallin.

Les gaz nobles forment une famille chimique si bien à part à tous les points de vue, qu'il est naturel de la prendre comme base dans toute étude comparative des propriétés physiques. Ces corps cristallisés (cubiques F. C. type Cu) obéissent à une formule

$$[1] \quad V = 11,33 \frac{n^3}{Z} + 10,6$$

où  $Z$  est le numéro atomique et ( $n$ ) le numéro d'ordre de l'élément dans sa famille (R. Lautié, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, **5**, 695). L'hélium seul fait exception à [1]. J'avais conclu qu'il ne cristallisait pas dans le même système que les autres éléments de sa famille. L'expérience a depuis confirmé mon hypothèse. Au cours des recherches que je vais exposer, je n'utilise que les volumes atomiques calculés d'après [1], d'ailleurs très voisins, sauf dans le cas de l'hélium, des volumes expérimentaux :

	He	Ne	A	Kr	Xe	Rn	(104)
V	16,28	19,66	27,60	30,65	36,77	39,03	47,87

J'ai montré autrefois (R. Lautié, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, **5**, 1325) que les volumes atomiques des éléments chimiques d'un groupe



correspondant de Carlsohn, s'alignaient par rapport à ceux des gaz nobles si dans le groupe tous les éléments étaient rigoureusement isocristallins. Je rappelle par le tableau suivant comment s'effectue la correspondance (R. Lautié, *Bull. Soc. Chim.*, 1939, 6, 677).

He	Ne	A	Kr	Xe	Rn (104)
Li	Na	K	Rb	Cs	(87)
gl	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
H	F	cl	Br	T	Ab
	O	S	Se	Te	Po
	N	P	As	Sb	Bi
	C	Si	be	Sn	Pb
	B	Al	ba	In	Pl
			Zn	Cd	Hg
			Cu	Ag	Au
			Cr	Mo	W
					U

Quand un volume atomique s'écarte de la droite, on doit conclure que son système cristallin diffère de celui des autres éléments de la famille. Par contre il peut être sur la droite bien qu'admettant une maille différente. C'est qu'alors la densité est peu influencée par l'état cristallin.

Il m'a paru intéressant d'étudier non plus les éléments mais les composés. J'arrive à la conclusion suivante :

*Par rapport aux volumes atomiques des gaz nobles, les volumes moléculaires des composés d'un groupe correspondant s'alignent si le groupe est isocristallin.*

La règle est facile à vérifier surtout avec les halogénures. Il serait fastidieux de donner ici tous les alignements étudiés. Je ne cite que quelques exemples typiques.

$$1^{\circ}) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{He Ne A Kr Xe} \\ \text{XH XF X Cl X Br XI} \end{array} \right.$$

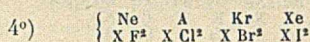
où X est l'alcalin constant. Les hydrures bien qu'isocristallins font exception quelque soit la valeur admise pour He. Ceux-ci à part les alignements sont satisfaisants. A remarquer que sauf les sels de cæsium (cubique, type ClCs) les divers halogénures sont du type : cubique ClNa,

$$2^{\circ}) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{He Ne A Kr Xe} \\ \text{Li Y Na Y K Y Rb Y Cs Y} \end{array} \right.$$

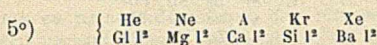
où Y est l'halogène constant. Ces alignements, seuls possibles avec cette correspondance, sont satisfaisants, sauf si  $\gamma$  est l'hydrogène. Dans le cas n° 1, comme dans le cas n° 2, les coefficients angulaires des droites n'étant pas égaux pour les groupes isovalents même si les groupes sont isocristallins, c'est-à-dire, les droites n'étant pas parallèles, l'additivité des volumes moléculaires n'est pas rigoureuse, malgré ce qu'en pense Schræder (1877). Cette loi n'est que grossièrement approchée. Il y a en réalité une déformation progressive, continue des volumes élémentaires (relatifs aux atomes constituant le composé) au fur et à mesure que l'on avance dans le groupe. Le volume des atomes dans les composés diffère du volume des atomes libres, même s'ils sont isocristallins, et dépend de la présence des atomes voisins. Autrement dit, il y a déformation du

volume atomique type, à cause de l'influence complexe, des groupements environnants et qu'on ne peut prévoir *à priori*.

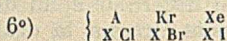
3° Je peux remplacer l'halogène constant Y par l'anion  $\text{CO}_3$  (monoclinique); par l'anion soufre (cubique  $\text{F}_2 \text{Ca}$ ); par l'oxygène (cubique  $\text{F}_2 \text{Ca}$ ), par l'anion sulfurique (rhomb.  $\text{SO}_4\text{K}_2$ ).



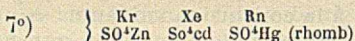
où X est Ca, Sr, Ba, Ra, Gl, Hg. Les alignements sont corrects.



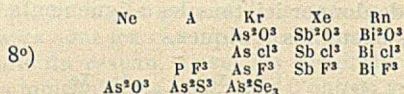
cet alignement (type hex.) est remarquable parce qu'il impose cette correspondance où le glucinium et le magnésium font partie du groupe alcalinoterreux.



X peut être Cu (cub.  $\text{ZnS}$ ) : Au, Cd (hex  $\text{CdCl}_2$ ); Tl (cub.  $\text{ClCs}$ ); Ga, etc.



cet alignement est important parce qu'il définit la correspondance du groupe : Zn, Cd, Hg.



Ces derniers alignements permettent de classer le groupe de l'oxygène et celui de l'azote.

Les résultats acquis, tant pour les volumes atomiques que pour les volumes moléculaires confirment une nouvelle fois la classification de correspondance que j'avais déduite de l'étude de propriétés physiques bien différentes de celles-ci.

J'estime qu'il vaut mieux raisonner différemment. La classification de correspondance que j'ai donnée, doit être considérée comme résultant de l'étude spectrale de l'atome isolé. La comparaison d'une même propriété physique dans des conditions bien spécifiées, de deux groupes correspondants doit conduire à des courbes. Il est évident que si la classification proposée fournit EN GÉNÉRAL des courbes *moins compliquées, plus continues* (réduction ou suppression des dents de scie), que ne le font les autres classifications, c'est qu'elle est la plus approchée de la réalité. C'est bien ce que j'ai trouvé. La correspondance admise, j'étudie alors les volumes atomiques ou moléculaires. Les courbes sont des droites. Ces droites, non parallèles pour des groupes isovalents et même isocristallins, démontrent alors que la règle d'additivité des volumes moléculaires n'est qu'approchée et même parfois que *grossièrement* approchée. Parfois elles permettent encore de discuter du système

cristallin d'un composé ou de calculer le volume moléculaire qu'il aurait s'il cristallisait comme ceux de son groupe. Pour les composés ioniques, le coefficient angulaire est plutôt positif (exemple :  $\text{ClLi}$ ,  $\text{BrLi}$ ,  $\text{ILi}$ ). Pour les composés covalents, il est plutôt négatif (exemple :  $\text{Cl}_3\text{As}$ ,  $\text{Cl}_3\text{Sb}$ ,  $\text{Cl}_3\text{Bi}$ ).

J'avais montré (R. Lauté, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, **5**, 698) que dans une série correspondante isocristalline d'éléments, les paramètres réticulaires ne sont pas proportionnels à la racine cubique du volume atomique, mais bien une fonction linéaire de cette racine. Ce n'est qu'exceptionnellement que la constante est nulle (alcalins). Je généralise ici ce résultat, avec les volumes moléculaires. Dans une série de composés correspondants isocristallins, les paramètres ( $a$ ) réticulaires ne sont pas proportionnels à la racine cubique du volume moléculaire. *Ils sont plus exactement une fonction linéaire à la racine cubique du volume moléculaire.* En effet, ce n'est qu'exceptionnellement que la constante est nulle. Elle est en général assez élevée, positive ou négative. Le coefficient angulaire surtout positif ne paraît pas calculable *a priori*. Avec les conditions restrictives habituelles de correspondance, et d'après mes résultats sur les chaleurs de formation, je peux dire que dans de telles séries, *la chaleur moléculaire de formation à 18° varie linéairement en fonction de la racine cubique du volume moléculaire.*

*Conclusions* : Par rapport aux volumes atomiques isocristallins des gaz nobles, les volumes atomiques des éléments ou les volumes moléculaires des composés d'un groupe correspondant de Carlsohn s'alignent si les corps du groupe *appartiennent rigoureusement* au même système cristallin. Si la densité n'est pratiquement pas influencée par les variations réticulaires, l'alignement a encore lieu. Le terme « rigoureusement » implique que non seulement les corps appartiennent au même système cristallin ; mais encore dans ce système cristallin commun, à un même type, autrement dit qu'il y ait isomorphisme parfait.

Les paramètres réticulaires de tels groupes ne sont pas en toute rigueur, proportionnels à la racine cubique des volumes atomiques (cas des éléments) ou des volumes moléculaires (cas des composés) mais plutôt *une fonction linéaire* de la racine cubique du volume atomique ou du volume moléculaire, ce qui dans ces mêmes conditions, implique que la chaleur moléculaire de formation à 18°, soit aussi une fonction linéaire de la racine cubique du volume moléculaire du cristal.

(Institut chimique de Montpellier.)

## N° 7. — Sur la déshydratation des alcools éthyléniques linéaires; par Charles PRÉVOST.

(29.5.1940.)

La déshydratation des alcools éthyléniques, quelles que soient les places de la fonction alcool et de la double liaison, est toujours un phénomène complexe.

D'autre part, à côté des carbures biéthyléniques, il apparaît des éthers oxydés ; d'autre part, ces carbures éthyléniques sont des mélanges de plusieurs isomères : diènes conjugués et diènes non conjugués.

Il a été montré que les catalyseurs de déshydratation isomérisent réversiblement les différents diènes obtenus les uns en les autres, et que la formation des diènes inattendus peut être considérée comme postérieure à la déshydratation.

Les conclusions sont pessimistes en ce qui concerne l'emploi d'alcools éthyléniques pour la synthèse de diènes bien définis.

Dans un mémoire publié en 1928 (1), j'ai montré que la déshydratation des alcools  $\alpha$ -éthyléniques est un phénomène compliqué. Quel que soit le déshydratant employé, le carbure obtenu est un mélange de plusieurs diènes : d'autre part, à côté de ces carbures, prennent naissance des sous-produits plus ou moins abondants, mais toujours très complexes.

Dans ce même mémoire, j'insistais sur l'intérêt que présenterait une synthèse pratique de diènes conjugués bien définis ; j'ai donc repris le problème.

Avant de décrire ces nouvelles expériences, je vais rappeler brièvement les résultats anciens et quelques expériences préliminaires.

#### 1° *Emploi du chlorure de zinc comme catalyseur de déshydratation.*

Ce catalyseur ne réussit que pour les alcools peu volatils (à partir de  $C_6$ ), il est alors employé à la manière habituelle : on fait bouillir lentement l'alcool en présence du sel solide, il distille un mélange de carbures  $C_nH_{2n-2}$ , d'eau, d'alcool entraîné, de produits de condensation volatils ; un résidu abondant est formé de carbures très condensés.

Le rendement atteint péniblement 30 0/0 en carbures de même condensation que l'alcool ; ces carbures sont un mélange d'isomères, toutefois dans le cas de l'alcool :



l'hexadiène-2.4 domine nettement et semble constituer plus de 90 0/0 de l'ensemble des hexadiènes. Une rectification soignée permet de séparer le carbure à peu près pur avec un rendement de 20 0/0.

Ce rendement est insuffisant, j'ai pensé l'améliorer en employant le catalyseur d'une façon un peu différente ; le sel est introduit, en mélange avec des fragments de pierre ponce, dans un tube porté vers 160-170° que traversent les vapeurs d'alcool ; j'espérais ainsi étendre l'emploi du catalyseur aux alcools plus volatils ( $C_4$  et  $C_5$ ) et augmenter le rendement du fait que les produits de réaction échapperaient à l'action condensante du catalyseur ; il n'en a rien été ; d'une part le catalyseur est rapidement entraîné hors du tube

par l'eau produite dans la réaction, d'autre part les produits de condensation restent aussi abondants.

2° *Emploi du bisulfate de potassium.*

Je n'ai pas réussi à améliorer les résultats de Reif (2) : dès qu'on opère sur des quantités d'alcool supérieures à quelques grammes, le rendement en carbure tombe rapidement au-dessous de 10 0/0. Les diènes ainsi obtenus sont d'ailleurs assez simples dans ce cas. On obtient le carbure normalement attendu souillé de très peu de carbures isomères.

Le bisulfate de sodium, employé dans les mêmes conditions, c'est-à-dire chauffé avec l'alcool, donne des résultats tout à fait analogues.

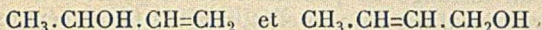
3° *Emploi de l'alumine entre 280 et 360°*

(dispositif de Sabatier et Senderens).

Le rendement en carbures et la constitution de celui-ci dépendent peu de la température si l'on reste dans l'intervalle 280-360°, mais le débit horaire peut être d'autant plus grand que l'on opère à température plus élevée.

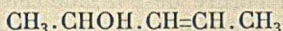
Certains résultats semblent bien constants,

a. Le méthylvinylcarbinol et l'alcool crotylique :



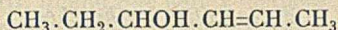
fournissent un carbure constitué presque exclusivement de butadiène-1.3 contenant cependant des traces de méthylallène et probablement exempt de butyne-1, et de butyne-2 du moins à la précision des réactions de détection de ce dernier carbure. On obtient avec un rendement de 60 à 70 0/0 le butadiène à 97-99 0/0 ; le second alcool se déshydrate bien plus lentement que le premier. De plus les alcools s'isomérisent partiellement l'un en l'autre ; ceci est surtout sensible dans le cas de l'alcool secondaire, l'alcool primaire plus stable échappant en grande partie à la déshydratation.

b. Le méthylpropénylcarbinol :



conduit avec un rendement de 75 0/0 à 90 0/0 au pipérylène (penta-diène-1.3) à peu près exempt d'isomères.

c. L'éthylpropénylcarbinol :



donne avec un rendement de 95 0/0 un mélange d'hexadiènes, dans lequel l'hexadiène-2.4 est nettement prédominant ; ce carbure peut être extrait à l'état pratiquement pur avec un rendement dépassant 65 0/0 de la théorie.

d. Le propylvinylcarbinol :



conduit avec un rendement voisin de 70 0/0 à un mélange de carbures  $\text{C}_6\text{H}_{10}$  dans lequel l'hexadiène-2.4 domine encore nettement contre toute attente. J'avais signalé la présence d'hexadiène-1.3 et soupçonné celle de carbures alléniques ou acétyléniques bisubstitués, ces résultats ont été trouvés également par M. Dumoulin (3); je reviendrai longuement sur la question un peu plus loin.

Au contraire certains résultats semblent peu constants et dépendent peut-être de la pureté de l'alumine employée ou sont liés à celle de l'alcool mis en œuvre, comme il en est dans les expériences de MM. Matignon, Moureu et Dodé (4) dans l'emploi de cet oxyde comme agent de déshydratation.

C'est ainsi que l'éthylvinylcarbinol :



m'a, dans certaines expériences fourni du pentadiène-1.3 (Eb. : 42°) presque rigoureusement pur avec un rendement de 75 0/0; dans d'autres expériences, j'ai pu caractériser des quantités notables d'isoprène (Eb. : 35°) résultats corroborés par une communication personnelle de Bourguel, qui a trouvé avec les portions de tête le spectre Raman de l'isoprène. Enfin dans une autre série d'expériences, j'ai pu isoler une fraction de tête (Eb. : 29-33°) d'ailleurs peu abondante, mais, ne contenant pas d'isoprène; elle semblait formée d'un mélange de pentène-1 et de pentène-2, sans que je puisse être très affirmatif; en effet, n'ayant pu en séparer complètement le pentadiène, le spectre Raman obtenu n'était pas concluant.

Toutefois l'indice de brome de la fraction est de 2,1 environ, ce qui indique bien une seule double liaison, et la fixation du brome conduit à un mélange de dibromopentanes où semble dominer le dibromo-2.3-pentane.

Il est difficile d'interpréter ce phénomène d'hydrogénation; il n'est du reste pas impossible que l'éthylvinylcarbinol employé ait été souillé d'un peu d'alcool saturé, l'hydrogénation se serait faite, dans cette hypothèse, au moment de la condensation de l'acroléine et du bromure d'éthylmagnésium. La quantité de carbure monoéthylénique étant de l'ordre de 2 0/0 de celle du carbure biéthylénique, il semble bien difficile de décèler 2 0/0 d'alcool saturé dans l'éthylvinylcarbinol.

J'insiste d'ailleurs sur l'inconstance de ces résultats qui montre la délicatesse du problème.

#### 4° Nouvelles recherches.

Le but que je me proposais; était l'obtention de quantités notables d'hexadiène-1.3, inaccessible en dehors des méthodes de Reif et de Fournier (5) qui eussent exigé des quantités de matière première prohibitives sans présenter d'ailleurs la certitude de conduire à un corps exempt d'isomères.

Aussi me suis-je adressé aux divers alcools éthyléniques linéaires en  $C_6$  dont la préparation est pratiquement réalisable en grand ; j'ai même étudié sommairement la déshydratation de deux alcools à peu près inaccessibles :

- (I) l'hexadiène-3 ol-2  $CH_3.CHOH.CH=CH.CH_2.CH_3$   
 (II) l'hexadiène-4 ol-2  $CH_3.CHOH.CH_2.CH=CH.CH_3$

obtenus par la condensation du bromure de méthylmagnésium et des penténals- $\alpha$  et - $\beta$ . dont la préparation sera décrite dans un autre mémoire.

Le premier alcool, déshydraté sur alumine, donne un mélange d'hexadiènes qui semble être très voisin de ceux que je décrirai plus loin ; j'ai eu trop peu de matière pour en effectuer la séparation quantitative.

Déshydraté par contact en phase gazeuse avec le bisulfate de sodium, ce même alcool a fourni un mélange d'hexadiènes-1.3 et -2.4, dans lequel le premier domine et qui semble presque exempt d'hexadiène-1.4.

Le second alcool, sur alumine, subit partiellement la scission en butène-2 et aldéhyde éthylique, partiellement la déshydratation en un mélange de diènes conjugués et non conjugués.

Sur bisulfate de sodium il se déshydrate difficilement, en un mélange semblant contenir les trois hexadiènes ; -1.3, -1.4 et surtout -2.4.

L'éthylallylcarbinol :



a été étudié à ce point de vue par M. Ou-Kiun-Hou (7).

Sur l'alumine à  $360^\circ$  il subit presque exclusivement une scission en propylène et aldéhyde propionique ; les rendements en carbures  $C_6H_{10}$  sont si faibles que la nature exacte de ces carbures n'a pu être précisée.

Sur bisulfate de sodium la déshydratation en phase gazeuse est très lente à  $175^\circ$ . Le carbure  $C_6H_{10}$  qui en résulte semble riche en hexadiène-1.4 et en hexadiène-1.3 mais pauvre en hexadiène-2.4.

Mais ce sont surtout les deux alcools très accessibles :

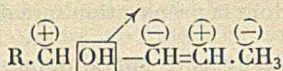
- (I)  $CH_3.CH_2.CH_2.CHOH.CH=CH_2$   
 (II) et  $CH_3.CH_2.CHOH.CH=CH.CH_2$

qui m'ont occupé depuis, et là les résultats ont pu être établis nettement, tant au point de vue qualitatif qu'au point de vue quantitatif.

A. Tout d'abord, quelle que soit la méthode employée, le second alcool se déshydrate plus facilement que le premier. On peut relier ce fait à la mobilité de l'hydroxyde, déduite des polarités des radicaux substituant le groupe  $CHOH$  ; dans le premier alcool nous avons les radicaux propyle et vinyloxy, dans le second les radicaux éthyle et propényle ; or, les radicaux propyle et éthyle ont des

négativités faibles et très voisines, par contre le radical propényle est nettement plus négatif que le radical vinyle (ainsi que le montre la mobilité du brome, 6 fois plus grande dans le bromure de crotyle que dans le bromure d'allyle).

D'ailleurs le fait peut se déduire théoriquement de l'influence de  $\text{CH}_3$  nettement plus négatif que H, qui se transmet jusqu'en  $\gamma$  par polarité induite alternée; le phénomène de polarité induite alternée est très net lorsque les carbones intermédiaires forment une chaîne non saturée :



Ainsi : 1° à une même température, le rendement de la déshydratation après un seul passage sur le catalyseur est plus grand avec le second alcool qu'avec le premier :

2° les sous-produits (éthers-oxydes), abondants avec le premier alcool sont à peu près inexistantes dans le cas du second.

B. Le carbure  $\text{C}_6\text{H}_{10}$  provenant de la déshydratation de l'un ou de l'autre alcool, soit sur alumine entre 280 et 360°, soit sur bisulfate de sodium entre 165 et 175° a une composition qualitativement identique. Il contient trois carbures : les hexadiènes-1.3, -1.4 et -2.4. C'est tout ce que j'ai pu en extraire après des rectifications minutieuses opérées sur des quantités atteignant parfois 500 g. et au moyen d'une colonne puissante; mais il n'est pas certain que tous les constituants aient été séparés.

En effet l'allure de la distillation paraît quelque peu anormale; au début le fractionnement est très pénible; il reste constamment une fraction de queue huileuse, indistillable, qui explose par surchauffe, parfois de façon très violente, en dégageant entre autre chose de la vapeur d'eau. Il s'agit de peroxydes formés au cours des manipulations sous l'influence de l'oxygène atmosphérique.

Or après le quatrième tour de distillation, l'apparition de paliers devient plus nette; il ne se fait plus de peroxydes. Après 8 à 10 tours de distillation, les trois carbures, bien qu'ayant des points d'ébullition très proches sont parfaitement séparés.

Il paraît naturel d'admettre, bien que je ne puisse l'affirmer, qu'au début le mélange des carbures  $\text{C}_6\text{H}_{10}$  contient certains constituants plus facilement auto-oxydables que les trois diènes qui subsistent; si, comme il semble résulter des expériences de M. Dumoulin (3) et des miennes, ces carbures étaient des alléniques, ou des acétyléniques, leurs points d'ébullition s'échelonnent entre celui de l'hexadiène-1.3 et celui de l'hexadiène-2.4 et leur présence expliquerait les difficultés de fractionnement au cours des premiers tours.

Je n'ai pu réussir à éviter suffisamment l'action de l'oxygène pour concentrer ces carbures dans une fraction intermédiaire déterminée et confirmer ainsi les résultats encore hypothétiques de M. Dumoulin et de moi-même.

Quoi qu'il en soit, ces carbures étrangers, s'ils existent réellement, sont peu abondants et constituent péniblement 1 à 2 0/0 de



l'ensemble si au point de vue théorique la réalité de leur existence peut présenter de l'intérêt ; il n'en est pas de même au point de vue pratique, puisqu'ils s'éliminent de toute façon au cours des rectifications.

Voici les constantes des trois carbures isolés ; elles se sont retrouvées identiques aux erreurs de mesure près sur les échantillons provenant des quatre opérations, à savoir les deux alcools déshydratés respectivement par les deux catalyseurs :

	Ebullition	$d$	$n_D$	R. M.	R. M. théor.	Ex.
Hexadiène-1.3 .....	64°5/65°5	0,6925 (19°)	1,4060 (19°)	29,08	28,98	»
— -1.4 .....	72°3/72°5	0,7057 (19°)	1,4402 (19°)	30,63	»	1,65
— -2.4 .....	82°2/82°4	0,7180 (21°)	1,4510 (21°)	30,75	»	1,77

Les rendements en l'ensemble des diènes, ainsi que les rendements relatifs en chacun d'eux diffèrent avec la nature de l'alcool déshydraté comme avec le catalyseur employé ; les chiffres ci-dessous sont des moyennes et doivent être considérés comme des ordres de grandeur : le rendement global en carbure  $C_6H_{10}$  correspond à un seul passage sur le catalyseur car dans tous les cas on récupère plus ou moins d'alcool inattaqué,

	Rendement en $C_6H_{10}$	Hexadiène-1.4	Hexadiène-1.3	Hexadiène-2.4
Alcool (I) sur $SO_3HNa$ .....	45 0/0	1 0/0	85 0/0	15 0/0
— — $Al_2O_3$ .....	70	2	15	83
Alcool (II) sur $SO_3HNa$ .....	85	1	5	94
— — $Al_2O_3$ .....	95	2	12	86

### Spectres Raman des carbures.

Ces spectres n'avaient jamais été publiés ; je les ai déterminés et ils m'ont permis de démontrer l'identité parfaite des carbures correspondants, issus des quatre opérations. En effet ces spectres ont respectivement toutes les raies communes. En particulier les fréquences éthyléniques, les seules qui aient un intérêt théorique, coïncident remarquablement. Les voici :

Hexadiène-1.4 .....	1641	1655	1671
— -1.3 .....	1646	1658	
— -2.4 .....	1656	1668	

L'hexadiène-1.4 donne un spectre d'intensité moyenne, comme les monoéthyléniques ; les trois raies sont attribuables : la première à la double liaison en bout de chaîne, les deux autres à la double liaison en 4-5.

Les deux derniers, à doubles liaisons conjuguées, donnent au contraire un spectre très intense ; la preuve de la conjugaison des liaisons est fournie par ce fait, et en outre par la disparition des fréquences 1642 et 1673 qui correspondraient à des liaisons éthyléniques isolées. Les raies intenses 1658 et 1656 ne sont guère attribuables à des liaisons *cis* vibrant isolément ; on doit les attribuer à un couplage dans le système conjugué. Jusqu'ici il n'est pas possible de prévoir les fréquences de conjugaison par des règles

simples, les quelques données antérieures étant assez déconcertantes à ce point de vue.

*Etude des sous-produits.*

Sur alumine, l'alcool (II) se déshydrate presque quantitativement en hexadiènes; sur bisulfate cette déshydratation est assez complète. Les sous-produits, trop peu abondants, n'ont pu être étudiés complètement: ils sont toutefois de même nature que ceux provenant de la déshydratation de l'alcool I, et probablement qualitativement identiques en ce qui concerne les éthers-oxydes.

D'autre part les sous-produits de la déshydratation de l'alcool (I) sur alumine et sur bisulfate sont certainement identiques au point de vue qualitatif et probablement très voisins au point de vue quantitatif.

Je décrirai surtout les sous-produits très abondants de la déshydratation de l'alcool (I) sur bisulfate.

Après élimination de l'eau et des diènes, on recueille un résidu dont le poids est à peu près 50 0/0 de celui de l'alcool mis en œuvre. Il est formé de cinq corps principaux:

- a) L'alcool qui n'a pas réagi:  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}=\text{CH}_2$ .
- b) L'alcool primaire mésomère:  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ .
- c) L'éther-oxyde symétrique de l'alcool de départ.
- d) L'éther-oxyde mixte dérivant des deux alcools.
- e) L'éther-oxyde symétrique du second alcool.

La rectification fine de mélange est *extrêmement laborieuse*; il semble en effet qu'il existe en outre au moins deux carbures non saturés qui, d'après leurs points d'ébullition, compris entre 70 et 90° sous 11 mm., doivent être des carbures en  $\text{C}_{12}$ ; ces points d'ébullition s'intercaleraient entre ceux des éthers (c) et (d) d'une part et (d) et (e) d'autre part.

Néanmoins de nombreuses distillations permettent de les concentrer dans des fractions intermédiaires, laissant des échantillons bien purs des trois éthers, mais il n'a pas été possible d'isoler les soi-disant carbures.

L'un d'eux, coloré en jaune, a son point d'ébullition situé entre ceux de (d) et de (e). Les portions les plus colorées que j'ai pu séparer semblent d'ailleurs contenir beaucoup d'éther-oxyde et peu de carbure; d'autre part, trop absorbantes dans le bleu indigo, elles ne donnent pas de spectre Raman; par contre des échantillons d'éther-oxyde légèrement jaunes ont donné à côté de leur spectre Raman propre une faible raie 1629, caractérisant un système de doubles liaisons conjuguées, et plus probablement une conjugaison multiple. Cette raie 1629 s'éteint en même temps que la coloration de l'éther-oxyde et semble donc spécifique du corps coloré.

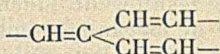
La coloration jaune est stable à la lumière et en l'absence d'air. Elle est stable également à l'air mais dans l'obscurité.

A la lumière vive et en présence d'air, elle disparaît assez rapidement. La fraction décolorée, redistillée, laisse un léger résidu bouillant plus haut que l'éther-oxyde le moins volatil.

Légèrement surchauffé, ce résidu se décompose et donne naissance à un liquide fortement jaune. Celui-ci redistille à une température intermédiaire entre les points d'ébullition de (d) et (e).

Il semble donc que l'impureté soit un carbure (?) photo-oxydable, conduisant à un peroxyde dissociable.

Il serait prématuré de faire des hypothèses plus précises sur sa constitution. La couleur jaune est sans doute liée à l'existence d'un système de doubles liaisons conjuguées croisées.



Voici les constantes du penténylcarbinol et celle des trois éthers :

	Ebullition	<i>n</i>	<i>d</i>	R. M.	R. M. th.
Penténylcarbinol.....	158-160° sous 760 mm.	1,4356 (18°,5)	0,8400 (18°,5)	31,08	30,90
$\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}=\text{CH}_2$	42° sous 1 mm./74°,5 sous 12 mm.	1,4328 (18°,5)	9,8140 (18°,5)	58,08	58,32
$\begin{array}{c}   \\ \text{O} \\   \\ \text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	58° sous 1 mm./91° sous 12 mm.	1,4390 (24°)	0,8200 (24°)	58,38	58,32
$\begin{array}{c}   \\ \text{O} \\   \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{C}_3\text{H}_7 \\   \\ \text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \\   \\ \text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \end{array}$	73° sous 1 mm./108° sous 12 mm.	1,4493 (20°)	0,8381 (20°)	58,26	58,32

J'ai déterminé les fréquences Raman éthyléniques de tous ces éthers.

*Oxyde bisecondaire* : 1642, donc liaison en bout de chaîne comme la constitution l'exige.

*Oxyde primaire-secondaire* : 1641-1655-1672, donc liaison en bout de chaîne et liaison dans la chaîne (*cis* et *trans*).

*Oxyde biprimaire* : 1671, donc liaison au milieu de la chaîne.

Les résultats coïncident donc avec les exigences de la théorie.

En résumé, voici le bilan de la déshydratation :

Après un passage sur bisulfate à 175°, à un débit de 100 g. à l'heure, 100 molécules de propylvinylcarbinol ont donné avec les rendements approximativement indiqués les corps suivants ;

$\text{CH}_2=\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CH}_3$ .....	0,2 mol.
$\text{CH}_2=\text{CH} \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ .....	35 —
$\text{CH}_2 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CH}_3$ .....	7 —
$\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}=\text{CH}_2$ (inaltéré).....	20 —
$\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ .....	6 —
$\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}=\text{CH}_2$	
$\begin{array}{c}   \\ \text{O} \\   \\ \text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	3 mol. = ..... 6 mol. en $\text{C}_6$
$\begin{array}{c}   \\ \text{O} \\   \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{C}_3\text{H}_7 \\   \\ \text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \\   \\ \text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \end{array}$	10 mol. = 20 —
$\begin{array}{c}   \\ \text{O} \\   \\ \text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \\   \\ \text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \end{array}$	2 mol. = ..... 4 —
	98 mol.

Examinons maintenant le mécanisme de la réaction.

En ce qui concerne l'isomérisation partielle de l'alcool secondaire en alcool primaire, ce n'est qu'un exemple de plus de la migration allylique. J'ai en effet déjà réalisé cette isomérisation en  $C_4$  sur alumine et aussi par l'action à chaud de l'acide chlorhydrique aqueux dilué (6); il n'est pas étonnant qu'elle prenne naissance aussi en phase gazeuse sur bisulfate, les conditions de température étant alors intermédiaires.

Cependant, il semble résulter de l'identité de ces faits, qu'il existe une grande unité de mécanisme entre ces divers modes de traitement. L'hypothèse ionique que j'ai donnée dans le cas de l'isomérisation en présence d'acide chlorhydrique dilué, semble donc convenir aussi dans les réactions catalysées en phase gazeuse: il est tentant d'étendre à ces réactions l'hypothèse ionique, comme je l'ai déjà fait moi-même et comme M. Urion l'a fait en des cas voisins (8).

Quant aux trois éthers-oxydes, les deux symétriques et le mixte, je ne les avais signalés jusqu'ici que dans le traitement de l'alcool secondaire en  $C_4$  par l'acide chlorhydrique aqueux; mais ainsi que je l'ai fait remarquer un peu plus haut, ils semblent prendre naissance en quantités plus ou moins abondantes dans les divers traitements des divers alcools.

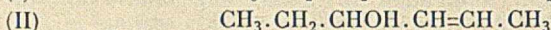
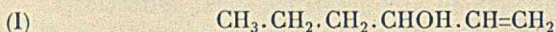
Ce qui est curieux c'est que l'éther dissymétrique domine; les quantités d'éther bisecondaire, dissymétrique et biprimaire sont entre elles comme 3 est à 10 et à 2. En  $C_4$ , dans le traitement chlorhydrique, elles étaient entre elles comme 2,6, et 2. Ces rendements étant évalués avec une erreur relative de 20 0/0. on peut considérer ces résultats comme tout à fait voisins; l'explication que j'en donne en  $C_3$  est donc valable ici sans modifications (6).

Chose curieuse aussi, tandis que l'éther mixte présente les fréquences Raman 1655 et 1672 indiquant la présence simultanée de forme *cis* et de forme *trans*, l'éther biprimaire (fréquence Raman 1671) semble exister entièrement sous forme *trans*.

Or des considérations stériques montrent que la forme *trans* doit être prépondérante; si on admet qu'en dehors de l'empêchement stérique les formes *cis* et *trans* auraient la même probabilité, à *fortiori* si les deux radicaux sont reliés à l'oxygène en bout de chaîne ce même empêchement stérique doit donner la préférence à la forme *trans*. Ce raisonnement ne permet pas de conclure à l'exclusivité de la forme *trans* dans l'éther biprimaire. Nous constatons à l'aide des spectres Raman son exclusivité pratique; il faut toutefois remarquer que 5 0/0 de forme *cis* passeraient sans doute inaperçus par ce test.

Il reste à expliquer la formation des diènes.

Que l'un ou l'autre des alcools:



donne l'hexadiène-1.3 c'est très facile à admettre, il suffit d'envisager respectivement un départ de H et OH soit en  $\alpha$  soit en  $\gamma$ ; de

même on envisage facilement la formation d'hexadiène-2.4 à partir du second alcool par départ de H et de OH en  $\alpha$ .

Il est autrement plus difficile d'expliquer la formation d'hexadiène-2.4 à partir du premier alcool, et celle d'hexadiène-1.4 à partir de l'un ou de l'autre alcool.

Elles s'expliquent plutôt par une migration d'un atome d'hydrogène à partir des carbures normalement attendus : l'hexadiène-1.3 dans le premier cas, l'hexadiène-2.4 dans le second. Deux migrations successives ou une migration en  $\delta$  expliquent le passage de l'hexadiène-1.3 à l'hexadiène-2.4. Mais, avec cette façon d'envisager les choses, la migration doit suivre la déshydratation et non l'accompagner.

S'il en est bien ainsi, un des diènes, l'hexadiène-2.4 par exemple, doit pouvoir s'isomériser partiellement et sans doute avec équilibre en hexadiènes-1.3 et -1.4 lorsqu'on l'envoie sur bisulfate ou sur alumine.

J'ai vérifié que le résultat est positif dans tous les cas ; l'hexadiène-2.4, bien purifié passant sur l'un ou sur l'autre catalyseur se transforme partiellement en hexadiène-1.3 et -1.4 ; de même l'hexadiène-1.3 s'isomérisise notablement en hexadiènes-1.4 et -2.4 et l'hexadiène-1.4 en hexadiènes-2.4 et -1.3.

Il semble donc bien qu'on ait un équilibre, d'ailleurs non atteint en général, après un seul passage ; à 360° cet équilibre est peu différent de :

Diène-1.4.....	2 0/0
— -1.3.....	15
— -2.4.....	83

Les deux premiers chiffres étant garantis à 50 0/0 près, le dernier à 10 0/0.

Cet équilibre paraît devoir se déplacer par variations de température. Le diène-2.4 le plus stable aux températures moyennes, le deviendrait peut-être moins aux températures plus élevées ? S'il en était ainsi on pourrait améliorer le rendement en diène-1.3, ce qui était l'un des buts de ce travail.

L'expérience a montré qu'une élévation de température (460° sur alumine) modifie la composition du mélange.

Après un seul passage, on recueille avec un rendement global de 80 0/0 un mélange de diènes sensiblement constitués comme suit :

Hexadiène-1.4.....	25 0/0	} à 20 0/0 près en valeur relative.
— -1.3.....	20	
— -2.4.....	55	

Il s'ensuit que si on augmente un peu la teneur en diène 1.3, c'est surtout celle en diène 1.4 qui est améliorée.

D'un autre côté, il y a des pertes (20 0/0 environ) constituées par des gaz, des produits plus volatils, des goudrons du charbon.

Il se fait en effet un véritable cracking ; j'ai pu isoler ainsi, avec un rendement voisin de 6 0/0, du pentadiène-1.3 vraiment inattendu (identifié par ses constantes physiques et par le point de fusion du tétrabromure).

Il est à remarquer que le produit recueilli ne contient pas de carbures en  $C_6$  en dehors des trois diènes signalés, sauf peut-être une trace d'hexadiène-1.5 qui n'a pu être isolé (?).

### CONCLUSION.

Cette étude a permis de débrouiller un problème théorique très complexe : le résultat pratique est assez décevant.

En effet seules les méthodes de déshydratation permettent d'aborder des diènes à plus de cinq atomes de C en quantités un peu considérables, et ces méthodes conduisent toutes à des mélanges; ces mélanges ne sont pas inséparables par distillation, mais l'opération est laborieuse.

On voit cependant que le bisulfate de sodium employé comme catalyseur en phase gazeuse fournit le mélange le plus riche en diène normalement attendu; c'est ainsi que l'alcool (I) donne de cette façon surtout le diène 1.3, l'alcool (II) surtout le diène 1.4; il est probable que ces résultats seraient maintenus en  $C_7$ ; en  $C_8$  il apparaîtrait probablement un autre diène 3.4 qui rendrait la séparation tout à fait impossible.

Les mélanges riches en l'un des hexadiènes peuvent par distillation donner ce diène pur assez rapidement si on veut sacrifier une partie importante du produit (les longues distillations auxquelles je fais allusion et qui ont duré quatre mois, étant justifiées par la nécessité, non seulement d'isoler des produits purs, mais aussi d'évaluer la composition centésimale de l'ensemble).

Ainsi : l'alcool (I) sera la matière première pour l'obtention de l'hexadiène-1.3 (rendement en produits pur 25 0/0) (catalyseur bisulfate à 175°).

L'alcool (II), la matière première pour l'hexadiène-2.4 (rendement 80 0/0) (catalyseur bisulfate à 175° ou à la rigueur alumine à 300°).

Enfin il est confirmé que le méthylpropénylcarbinol est la meilleure matière première dans la préparation du pentadiène-1.3; ici l'alumine à 300° peut être employée sans aucun inconvénient.

Le butadiène-1.3 est devenu un produit industriel : la déshydratation du méthylvinylcarbinol restera néanmoins une méthode de laboratoire assez rapide pour l'obtention de ce carbure.

Les autres diènes linéaires conjugués ou non conjugués semblent rester pratiquement inaccessibles par la méthode de déshydratation.

### BIBLIOGRAPHIE.

- (1) Ch. PRÉVOST, *Ann. Chim.* (X), 1928, 10, 169.
- (2) REIF, *Ber. deutsch. Ges.*, 1908, 41, 2744.
- (3) DUMOULIN, *C. R.*, 1926, 182, 974.
- (4) MATIGNON, MOUREUX et DODE, *Bull. Soc. Chim.* (V), 1931, 2, 1169.
- (5) FOURNIER, *Bull. Soc. Chim.* (III), 1896, 15, 402.
- (6) Ch. PRÉVOST, *Ann. Chim.* (X), 1928, 10, 155.
- (7) PRÉVOST et OU KIUN HOVO, *C. R.*, 1931, 206, 1661.
- (8) URION, *Ann. Chim.* (XI), 1934, 1, 5.

**N° 8. — Contribution à l'étude spectrale des dérivés azotés de quelques aldéhydes et cétones aromatiques. III. N-alcoyl- et N-acidyl-arylaldoximes; par P. GRAMMATICAKIS.**

(1.6.1940.)

L'étude de l'absorption dans l'U.-V. moyen des dérivés N-alcoylés et N-acidylés des arylaldoximes montre que :

1° Le chromophore de ces arylaldoximes N-substituées est plus absorbant que celui des arylaldoximes et de leur dérivés O-substitués.

2° Les courbes d'absorption des dérivés N-acidylés des arylaldoximes se trouvent déplacées vers l'U.-V. par rapport à celles des dérivés N-substitués correspondants et vers le visible par rapport à celles des oximes.

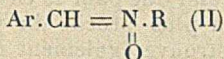
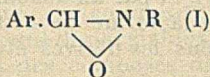
3° Les courbes d'absorption des dérivés acétylés des oximes, que l'on considère d'après Hantzsch comme étant des oximes O-acétylées, sont identiques à celles des dérivés N-aminofomylés des oximes; par suite ces dérivés acétylés des oximes doivent être considérés comme étant en réalité des dérivés N-acétylés des oximes.

4° La substitution des H du noyau du groupe  $C_6H_5.CH=N(:O)$  se traduit par une modification du spectre de la benzaldoxime N-benzylée analogue à celle observée dans le cas de la benzaldoxime et de son dérivé O-benzylé, le remplacement des divers H du groupe  $CH_2.C_6H_5$  de la N-benzyl-benzaldoxime par des radicaux transparents étant, par contre, sans influence.

L'auteur donne les méthodes de préparation et de purification de toutes les substances étudiées.

J'ai étudié dans un mémoire précédent (1) les spectres d'absorption des oximes et des O-benzyl-oximes des aldéhydes et des cétones des types  $R.C_6H_4.CHO$  et  $R.C_6H_4.CO.C_2H_5$  [où  $R=(o, m, p,)$   $CH_3, CH_3O$ ]. J'ai constaté, en accord avec les observations déjà faites par M<sup>me</sup> Ramart-Lucas et Hoch (2), que les dérivés O-benzylés des oximes possèdent des spectres d'absorption très voisins de ceux des oximes dont ils dérivent (*ce qui indique une même structure*), les spectres des O-benzyl-oximes étant légèrement déplacés vers le visible.

Le présent mémoire sera consacré à l'étude de l'absorption dans l'U.-V. moyen des N-alcoyl- et N-acidyl-arylaldoximes. Pour la représentation classique de ces aldoximes N substituées on utilise, en général, soit la formule I (forme de Beckmann), soit la formule II (forme « nitrone »)



La formule II a été également adoptée par M<sup>me</sup> Ramart-Lucas, pour la représentation des N-benzyl-arylaldoximes, comme s'ac-

cordant tout à fait avec leurs spectres d'absorption dans l'U.-V. moyen.

On peut ajouter à ces deux formules I et II d'autres formules introduites par les conceptions modernes sur la nature de la valence. Citons par exemple la formule  $\text{Ar} \cdot \text{CH} = \text{N} \cdot \text{R}$  (III), défendue en par-



ticulier par Sidgwick (3), qui se différencie de la formule II par la nature de la liaison N-O, cette liaison étant de nature semipolaire dans la formule III et de nature homopolaire dans la formule II.

Je dois remarquer qu'aucune de ces trois formules n'est en accord complet avec les faits expérimentaux (chimiques et physico-chimiques). Une étude approfondie de cette question sera publiée ultérieurement.

Mais comme il est nécessaire pour l'exposé des propriétés des oximes N-substituées de représenter ces substances par une formule, je choisirai la formule II, sans supposer toutefois que celle-ci s'accorde mieux avec les faits expérimentaux.

Notons de plus que les recherches spectrales qui font l'objet de ce mémoire ne m'ont pas permis d'éliminer complètement l'arbitraire de ce choix, les résultats de ces recherches concernant la forme de ces oximes N-substituées pouvant être résumés comme suit :

1° Le groupe chromophore des oximes étudiées est plus transparent que celui de leurs dérivés N-substitués.

2° Une partie du chromophore,  $\text{Ar} \cdot \text{CH} = \text{N}$ , doit être commune aux oximes et à leurs dérivés N-substitués du fait que les courbes d'absorption d'une oxime et de ses dérivés N-substitués possèdent sensiblement la même forme.

L'absorption des oximes N-benzylées des arylaldéhydes est différente de celle des dérivés O-benzylés isomères (ce qui indique une différence dans la structure de leurs chromophores), les courbes d'absorption des O-benzyl-aryldoximes étant plus près de l'U.-V. que celles de leurs isomères N-benzylés.

En ce qui concerne les variations du spectre d'absorption de la N-benzyl-benzaldoxime,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} = \text{N} (: \text{O}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , provoquées par la substitution des divers H du noyau du groupe  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} = \text{N}$ , par  $\text{CH}_3$  ou  $\text{CH}_3\text{O}$ , elles sont analogues à celles observées dans le cas de son isomère O-benzylé (*Fig. I*). Ainsi, par exemple, le remplacement d'un H en position ortho sur le noyau benzénique par  $\text{CH}_3$  s'accompagne d'un très faible déplacement de l'absorption vers le visible. De même la substitution du même H par  $\text{CH}_3\text{O}$  se traduit également par un déplacement de l'absorption vers le visible, plus grand que pour le cas de  $\text{CH}_3$ , et par un dédoublement de la bande la plus proche du visible; la forme de cette dernière bande se retrouve également dans tous les dérivés étudiés de la salicyldoxime.

Tandis que la substitution d'un H du noyau du groupe  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} = \text{N}$  de la N-benzyl-benzaldoxime par un groupe transparent provoque une modification plus ou moins importante du



spectre de cette substance, par contre, le remplacement des H du groupe  $-\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  de cette benzaldoxime par des radicaux trans-rents ( $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{O}$ ) est sans influence sensible, comme on peut le constater en comparant les spectres de la N-benzyl-benzaldoxime et des benzaldoximes N-substituées du type :

$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}=\text{N}(\text{:O})\cdot\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{R-(4)}$  [où  $\text{R}=\text{H}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{O}$ ] (*Fig. II*). Ceci nous montre que ces substitutions des H du groupe  $\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  n'affectent pas le chromophore complexe [ $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}=\text{N}(\text{:O})$ ] déterminant l'absorption de la N-benzyl-benzaldoxime.

L'identité des spectres d'absorption du dérivé N-aminofornylé d'une arylaldoxime,  $\text{Ar}\cdot\text{CH}=\text{N}(\text{:O})\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$  et du dérivé acétylé de la même oxime dont la formule jusqu'à présent admise est  $\text{Ar}\cdot\text{CH}=\text{N}\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$  ( $\alpha$ -acétyl-arylaldoxime) (*Fig. III*), montre que ces deux catégories de composés doivent avoir la même structure. Or, étant donné que l'effet spectral de la substitution d'un H de  $-\text{NH}-$  par  $\text{CO}\cdot\text{CH}_3$  ou  $\text{CO}\cdot\text{NH}_2$  est le même (4), et que la formule des N-aminofornyl-arylaldoximes semble bien établie au point de vue chimique et correspond à des dérivés N-acidylés des arylaldoximes, on doit admettre que les  $\alpha$ -acétyl-arylaldoximes sont en réalité des N-acétyl-arylaldoximes et non pas des O-acétyl-arylaldoximes, comme Hantzsch (5) l'a supposé, d'ailleurs sans aucune raison chimique.

La comparaison du spectre d'absorption d'une N-benzyl-oxime et d'une N-acidyl-oxime d'un même arylaldéhyde (*Fig. V*) montre, en accord avec les effets spectraux de l'acidulation des hydrazones et des amines en général, que les courbes d'absorption des N-acidyl-arylaldoximes sont beaucoup plus éloignées du visible que celles des N-benzyl-arylaldoximes correspondantes.

D'autre part, si l'on compare les spectres d'absorption des N-acidyl-oximes et des oximes correspondantes (*Fig. V*) on constate que les courbes d'absorption des oximes sont plus ou moins déplacées vers l'U.-V. par rapport à celles de leurs dérivés N-acidylés, contrairement à ce que l'on aurait pu prévoir si les oximes et leurs dérivés N-acidylés avaient possédé le même groupe chromophore. Cet effet bathochrome anormal qui accompagne la N-acidulation des arylaldoximes étudiées peut être attribué à un changement dans la structure du chromophore de ces oximes, le chromophore des arylaldoximes étant plus transparent que celui de leurs dérivés N-acidylés correspondants. Cette hypothèse est en accord également avec les différences d'absorption mentionnées ci-dessus entre les N-alcoyl- et les N-acidyl-arylaldoximes. On peut donc admettre que les N-acidyl- et les N-alcoyl-arylaldoximes possèdent le même chromophore complexe [par exemple :  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}=\text{N}(\text{:O})-$ ].

En résumé, l'étude comparative des spectres d'absorption des arylaldoximes N-substituées (N-alcoylées et N-acidylées) nous montre que ces composés possèdent le même chromophore, différent de celui des arylaldoximes et O-benzyl-arylaldoximes, le chromophore des composés de ces deux dernières séries étant plus transparent que celui des arylaldoximes N-substituées correspondantes.

De plus, la substitution des H du noyau du groupe  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}=\text{N}(\text{:O})$

de la *N*-benzyl-benzaldoxime par des radicaux  $\text{CH}_3$  ou  $\text{CH}_3\text{O}$  se traduit par une modification du spectre de cette benzaldoxime *N*-substituée analogue à celle observée dans le cas de la benzaldoxime et de son dérivé *O*-benzylé, le remplacement de divers H du groupe  $-\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  de la *N*-benzyl-benzaldoxime par des radicaux transparents étant par contre sans influence.

Au cours de ce travail, j'ai mesuré l'absorption des composés suivants :

*N*-benzyl-*o*-méthylbenzaldoxime (2)- $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}=\text{N}(\text{:O})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$

*N*-benzyl-*p*-méthylbenzaldoxime (4)- $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}=\text{N}(\text{:O})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$

*N*-benzyl-*o*-méthoxybenzaldoxime  
(2)- $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}=\text{N}(\text{:O})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$

*N*-benzyl-*m*-méthoxybenzaldoxime  
(3)- $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}=\text{N}(\text{:O})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$

*N*-benzyl-*p*-méthoxybenzaldoxime  
(4)- $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}=\text{N}(\text{:O})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$

*N*-( $\alpha$ -phényl-propyl)-benzaldoxime  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}=\text{N}(\text{:O})\cdot\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{C}_6\text{H}_5$

*N*-[ $\alpha$ -(*p*-méthylphényl)-propyl]-benzaldoxime  
 $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}=\text{N}(\text{:O})\cdot\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$ -(4)

*N*-[ $\alpha$ -(*p*-méthoxyphényl)-propyl]-benzaldoxime  
 $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}=\text{N}(\text{:O})\cdot\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3$ -(4)

*N*-acétyl-benzaldoxime  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}=\text{N}(\text{:O})\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$

*N*-aminofornyl-benzaldoxime  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}=\text{N}(\text{:O})\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$

*N*-acétyl-anisaldoxime (4)- $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}=\text{N}(\text{:O})\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$

*N*-aminofornyl-anisaldoxime (4)- $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}=\text{N}(\text{:O})\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$

*N*-acétyl-salicylaldoxime (2)- $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}=\text{N}(\text{:O})\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$

*N*-aminofornyl-salicylaldoxime (2)- $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}=\text{N}(\text{:O})\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$

Benzisoxazol  $\text{C}_6\text{H}_4\langle\begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \text{O} \end{smallmatrix}\rangle\text{N}$

## PARTIE EXPÉRIMENTALE.

### I. — Mesures d'absorption.

Toutes les déterminations spectrales ont été effectuées sur les solutions alcooliques (et dans certains cas sur les solutions alcooliques et cyclohexaniques) des substances étudiées aux concentrations *N*/100, *N*/1.000 et *N*/10.000.

Les courbes d'absorption ont été tracées en portant en ordonnées les logarithmes du coefficient d'absorption et en abscisses les fréquences (avec indication des longueurs d'onde correspondantes).

*N*-alcoyl-arylaldoximes. — Sur la figure 1 se trouvent tracées les courbes d'absorption des oximes *N*-benzylées de l'*o*-méthylbenzaldéhyde (courbe 1), du *p*-méthylbenzaldéhyde (courbe 2), de l'*o*-méthoxybenzaldéhyde (courbe 3), du *m*-méthoxybenzaldéhyde (courbe 4), du *p*-méthoxybenzaldéhyde (courbe 5) et du benzal-

déhyde (\*) (courbe 6). En comparant les courbes d'absorption de ces arylaldoximes N-benzylées on constate que les effets spectraux de la substitution des H en diverses positions sur le noyau benzénique par  $\text{CH}_3$  ou  $\text{CH}_3\text{O}$  sont les mêmes que dans le cas des oximes et de leurs dérivés O-benzylés.

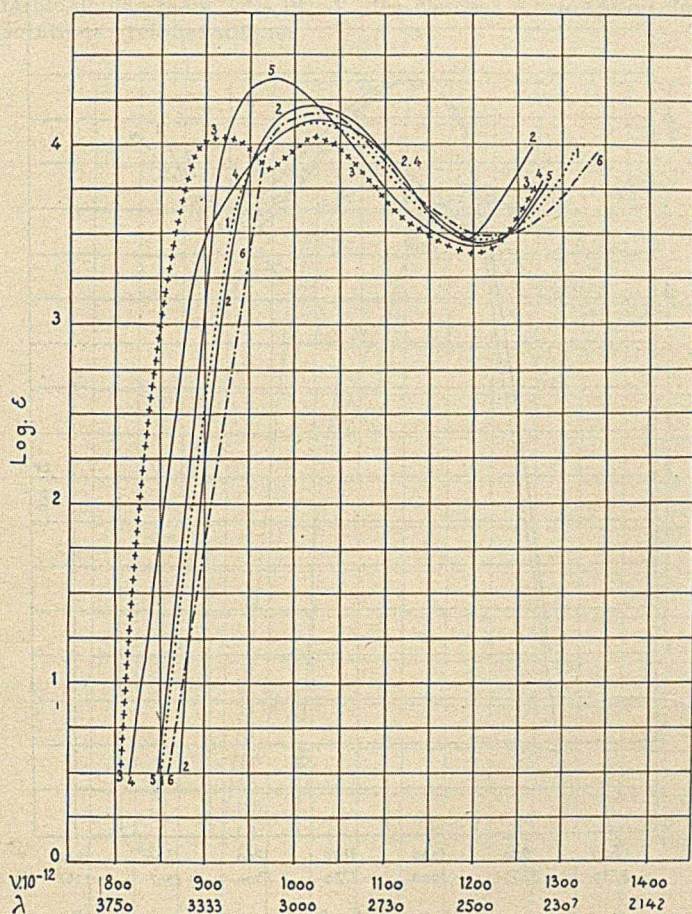


Fig. 1

Sur la figure II sont représentées les courbes d'absorption des N-benzyl-benzaldoxime (courbe 4), N-( $\alpha$ -phényl-propyl)-benzaldoxime (courbe 1), N-[ $\alpha$ -(*p*-méthylphényl)-propyl]-benzaldoxime (courbe 2)

(\*) Les courbes d'absorption de la N-benzyl-benzaldoxime, de la salicylaldoxime et de la benzaldoxime ont été empruntées à M<sup>me</sup> Ramart-Lucas et ses collaborateurs.

et *N*-[ $\alpha$ -(*p*-méthoxyphényl)-propyl]-benzaldoxime (courbe 3). On observe que toutes ces oximes, qui ne diffèrent que par des modifications du groupe benzyle de la *N*-benzyl-benzaldoxime, possèdent des spectres d'absorption presque identiques.

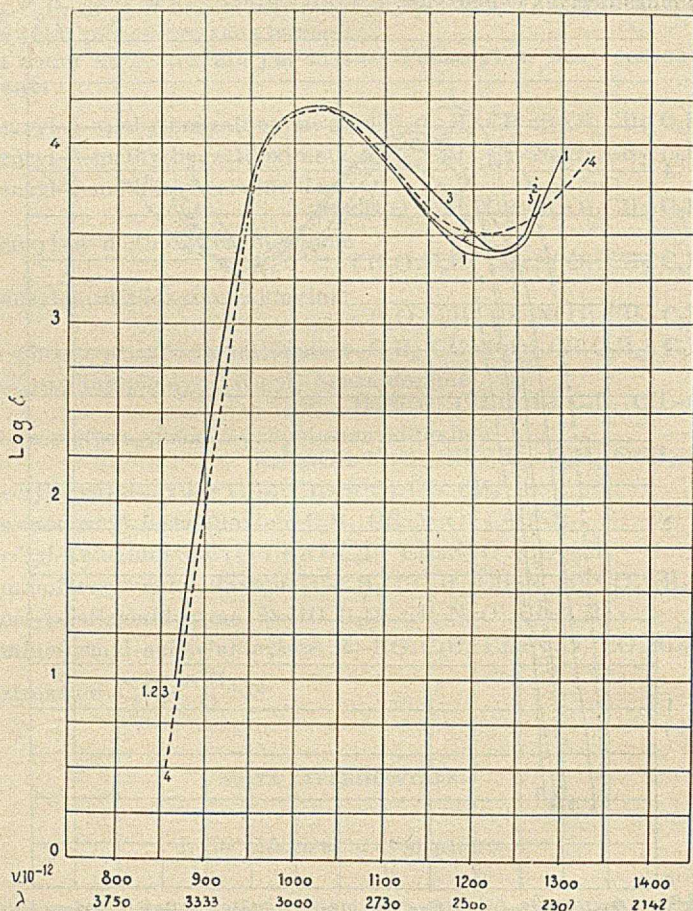


Fig. 2

*N*-acydyl-aryldoximes. — La figure III contient les courbes d'absorption de la *N*-aminoformyl-benzaldoxime (courbe 1), de la *N*-acétyl-benzaldoxime (courbe 2 dans l'alcool, courbe 2' dans le cyclohexane), de la *N*-aminoformyl-anisalaldoxime (courbe 3), de la *N*-acétyl-anisalaldoxime (courbe 4 dans l'alcool, courbe 4' dans le cyclohexane), de la *N*-aminoformyl-salicylaldoxime (courbe 5) et de la *N*-acétyl-salicylaldoxime (courbe 6 dans l'alcool, courbe 6' dans le cyclohexane). La comparaison de toutes ces courbes nous montre

que les N-acétyl-oximes et les N-aminoformyl-oximes des mêmes aldéhydes, en solution alcoolique, possèdent des spectres d'absorption identiques. Les spectres d'absorption des solutions cyclohexaniques des dérivés acétylés de ces oximes sont sensiblement identiques à ceux de leurs solutions alcooliques, avec un très faible déplacement vers l'U.-V. des courbes d'absorption de leurs solutions cyclohexaniques.

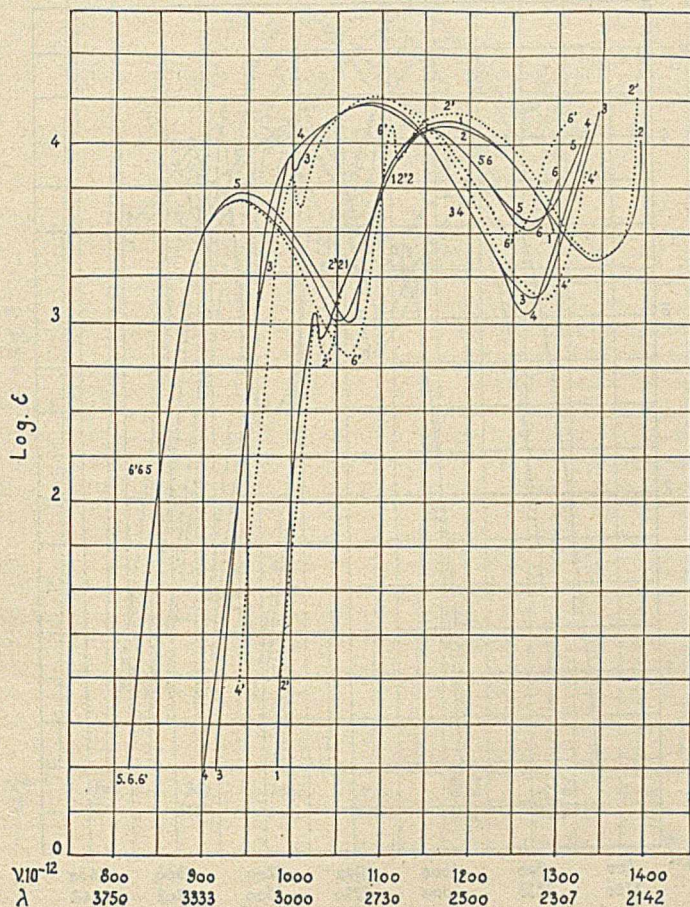


Fig. 3

Sur la figure IV se trouvent tracées les courbes d'absorption de la salicyldoxime (courbe 3), de la N-acétyl-salicyldoxime (courbe 1 dans l'alcool, courbe 1' dans le cyclohexane) et du benzisoxazol (courbe 2 dans l'alcool, courbe 2' dans le cyclohexane) produit de cyclisation des N-acétyl-salicyldoximes. On constate

que la transformation de la salicylaldoxime ou de la N-acétyl-salicylaldoxime en benzisoxazol s'accompagne d'un fort déplacement de l'absorption vers l'U.-V., d'une diminution importante de l'intensité d'absorption sans changement de la forme de la courbe d'absorption. De plus, dans le spectre de la solution cyclohexanique du benzisoxazol apparaissent des bandes fines dans la région spectrale la plus proche du visible.

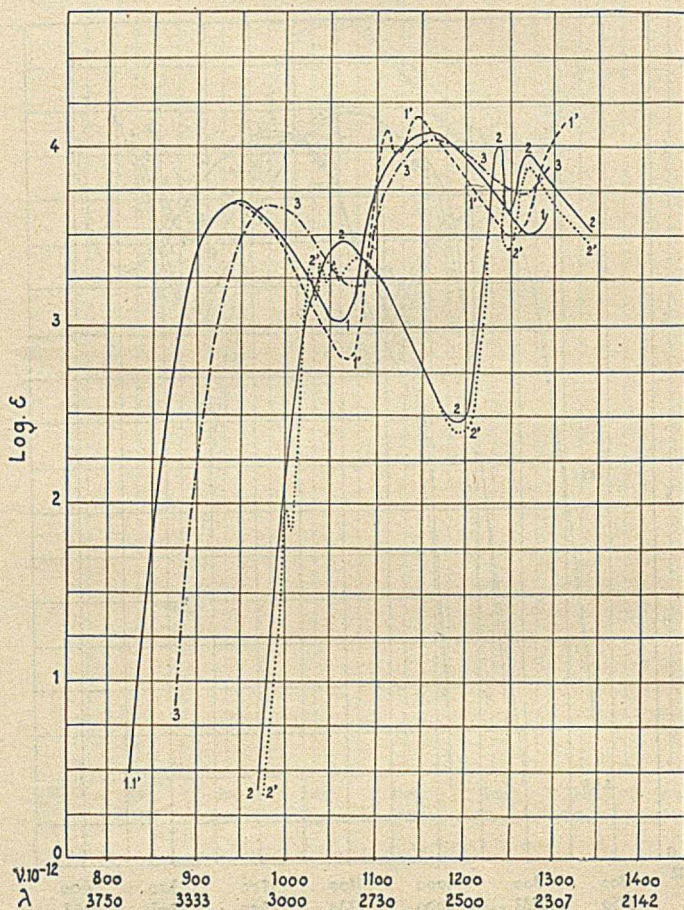


Fig. 4

Sur la figure V se trouvent tracées les courbes d'absorption de la benzaldoxime (courbe 1), de la N-acétyl-benzaldoxime (courbe 1'), de la N-benzyl-benzaldoxime (courbe 1''), de l'anisaldoxime (courbe 2), de la N-acétyl-anisaldoxime (courbe 2'), de la N-benzyl-anisaldoxime (courbe 2''), de la salicylaldoxime (courbe 3) et de la N-acétyl-salicylaldoxime (courbe 3'). La comparaison de ces courbes

montre que les courbes des oximes et de leurs dérivés N-benzylés et N-acidylés se rapprochent du visible dans l'ordre suivant : oxime, oxime N-acidylée, oxime N-benzylée.

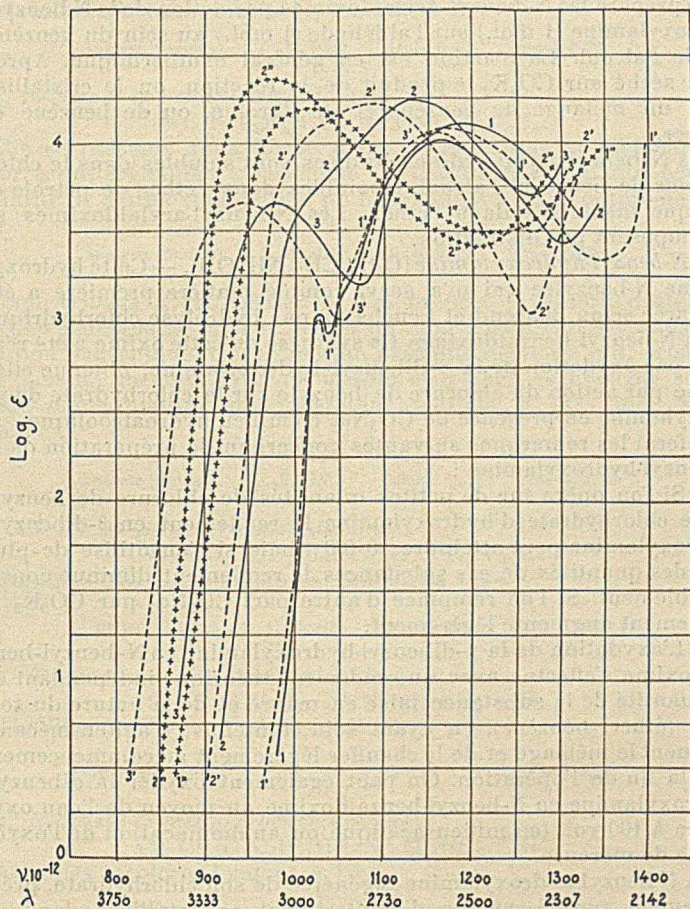
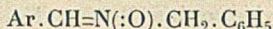


Fig. 5

## II. — Préparation et purification des substances.

Les N-benzyl-aryldoximes ont été obtenues par condensation de la N-benzyl-hydroxylamine avec les aryldaldéhydes, les N-acétyl-aryldoximes par traitement des aryldoximes avec de l'anhydride acétique et les N-aminoformyl-aryldoximes par action des aryldaldéhydes sur une solution aqueuse d'oxyurée à 0°.

A. — *N*-benzyl-arylaldoximes.

On prépare les *N*-benzyl-arylaldoximes par action de la *N*-benzyl-hydroxylamine (1 mol.) sur l'aldéhyde (1 mol.) au sein du benzène ou de l'alcool. La réaction est en général exothermique. Après avoir séché sur  $\text{CO}_3\text{K}_2$  le produit de la réaction, on le cristallise dans un mélange de benzène et de ligroïne, ou de benzène et d'éther.

Les *N*-benzyl-arylaldoximes étudiées sont solubles dans le chloroforme, le benzène, l'alcool, insolubles dans l'éther de pétrole et presque insolubles dans l'éther. Les *N*-benzyl-arylaldoximes se décomposent par distillation.

a) *N*-benzyl-hydroxylamine ( $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}$ ). — Cette hydroxylamine *N*-benzylée qui m'a servi comme matière première a été préparée selon Behrend et Leuchs (6) par hydrolyse chlorhydrique de la *N*-benzyl-benzaldoxime. La synthèse de cette oxime a été réalisée par oxydation de la  $\beta$ -dibenzyl-hydroxylamine, obtenue elle-même par action du chlorure de benzyle sur le chlorhydrate d'hydroxylamine en présence de  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  en milieu hydroalcoolique.

Je ferai les remarques suivantes concernant la préparation de la *N*-benzyl-hydroxylamine :

1° Si l'on opère sur de petites quantités de chlorure de benzyle et de chlorhydrate d'hydroxylamine le rendement en  $\beta$ -dibenzyl-hydroxylamine peut atteindre 80 0/0 ; mais si l'on utilise de plus grandes quantités de ces substances le rendement diminue considérablement. Si l'on remplace d'autre part  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  par  $\text{CO}_3\text{K}_2$  le rendement augmente légèrement.

2° L'oxydation de la  $\beta$ -dibenzyl-hydroxylamine en *N*-benzyl-benzaldoxime s'effectue avec un rendement théorique indépendant de la quantité de la substance mise en œuvre et de la nature du solvant (éther, benzène), en ayant soin, toutefois, d'agiter mécaniquement le mélange et de le chauffer légèrement au commencement et à la fin de l'opération. On peut également oxyder la dibenzyl-hydroxylamine en *N*-benzyl-benzaldoxime au moyen de l'eau oxygénée à 100 vol. (en milieu acétique ou ammoniacal) et de l'oxyde jaune de mercure.

La *N*-benzyl-hydroxylamine régénérée de son chlorhydrate, préalablement purifié comme d'habitude, et recristallisée dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole fond à 57°.

J'ai tenté de préparer la *N*-benzyl-hydroxylamine par action du chlorure de benzyle (1 mol.) sur l'hydroxylamine (10 mol.) dans l'alcool méthylique absolu à froid, mais il ne se forme dans ces conditions que de la  $\beta$ -dibenzyl-hydroxylamine.

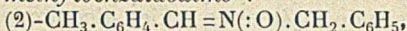
Un autre essai d'obtention de la *N*-benzyl-hydroxylamine par action du bromure de phénylmagnésium sur la formaldoxime n'a pas réussi non plus ; ce résultat, d'ailleurs, était à prévoir d'après les recherches de Büsch et Hobein (7) sur l'action des organomagnésiens sur les oximes.

b) *N*-benzyl-arylaldoximes. — Les produits préparés par conden-



sation directe des aldéhydes et de la N-benzyl-hydroxylamine sont les suivants :

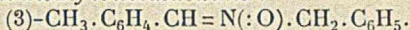
1. *N-benzyl-o-méthylbenzaldoxime* :



Aiguilles très fines, incolores, fondant à 92°.

Analyse (Dumas).  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ON}$  Calculé 6,22 Trouvé 6,31

2. *N-benzyl-m-méthylbenzaldoxime* :



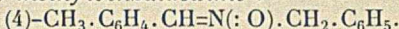
Elle se présente sous forme d'une huile visqueuse légèrement colorée qui cristallise à la longue. Ne disposant que d'une petite quantité de cette oxime je n'ai pu la préparer à l'état optiquement pur.

Analyse (Dumas).  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ON}$  Calculé 6,22 Trouvé 6,32

*Chlorhydrate* ( $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{ONCl}$ ). — J'ai préparé le chlorhydrate de l'oxime ci-dessus en faisant passer un courant de  $\text{ClH}$  sec dans sa solution benzénique. On obtient un précipité incolore, qui, cristallisé dans un mélange d'alcool absolu et d'éther, se présente sous forme d'une poudre microcristalline fondant à 123° (bloc Maquenne).

Analyse (Dumas).  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{ONCl}$  Calculé 5,34 Trouvé 5,30

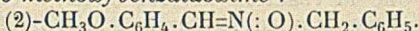
3. *N-benzyl-p-méthylbenzaldoxime* :



Aiguilles très fines, incolores, fondant à 119°.

Analyse (Dumas).  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ON}$  Calculé 6,22 Trouvé 6,21

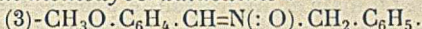
4. *N-benzyl-o-méthoxybenzaldoxime* :



Aiguilles incolores, fondant à 84°.

Analyse (Dumas).  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$  Calculé 5,80 Trouvé 5,78

5. *N-benzyl-m-méthoxybenzaldoxime* :



Aiguilles incolores fondant à 77°.

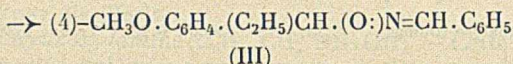
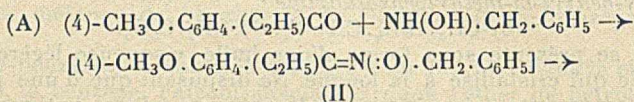
Analyse (Dumas).  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$  Calculé 5,80 Trouvé 5,83

6. *N-benzyl-p-méthoxybenzaldoxime*. — Aiguilles incolores fondant à 109°.

c) *Essais de préparation des cétoximes N-benzylées*. — Les cétones réagissent rarement avec la N-benzyl-hydroxylamine pour donner des N-benzyl-cétoximes. Pour les préparer, j'ai fait en vain plusieurs tentatives que je décrirai brièvement.

1° Action directe de la N-benzyl-hydroxylamine ou de son chlorhydrate sur les cétones ou leurs dérivés (dérivés chlorés, imines, acétalés) avec ou sans solvant. Tous les essais effectués dans ce sens, malgré la variation des conditions opératoires (nature du

milieu, température, durée de chauffage), ont été négatifs. Dans un cas où j'ai laissé en contact pendant longtemps un mélange équimoléculaire de *p*-méthoxypropiophénone et de *N*-benzyl-hydroxylamine en présence de  $\text{Cl}_2\text{Zn}$  et en milieu alcoolique, j'ai obtenu un produit fondant à  $88^\circ$ . Mais l'oxime ainsi formée est en réalité la *N*-[ $\alpha$ -(*p*-méthoxyphényl)-propyl]-benzaldoxime (III), l'isomère du produit de la réaction (II).



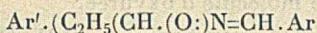
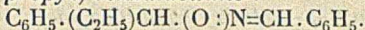
2° Condensation directe des cétoximes ou des cétoximes sodées avec les halogénures de benzyle. On obtient des dérivés *O*-benzylés des cétoximes, à côté de petites quantités de *N*-alcoyl-arylaldoximes provenant de l'isomérisation de la cétoxime *N*-benzylée normale comme dans le schéma ci-dessus.

3° Oxydation des *N*-benzyl-imines selon le schéma

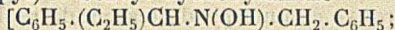


J'ai cru utile d'effectuer quelques essais préliminaires sur les aldimes *N*-benzylées, étant donné que les aldoximes *N*-benzylées qui pouvaient se former selon (B) avaient été déjà préparées par condensation directe de la *N*-benzyl-hydroxylamine avec les aldéhydes. Notons que la réaction inverse de (B) a été déjà réalisée dans le cas de quelques *N*-phénylaldoximes par Angéli et ses collaborateurs (8). Il fallait choisir convenablement les agents d'oxydation, afin d'éviter l'hydrolyse du groupe  $\text{C}=\text{N}$  et l'oxydation ultérieure du groupe  $\text{C}=\text{N}(\text{:O})$ . Le choix d'un tel oxydant n'est pas aisé. Le ferricyanure de potassium, par exemple, en milieu alcalin, respecte le groupe  $\text{C}=\text{N}(\text{:O})$  mais il hydrolyse le groupe  $\text{C}=\text{N}$ . C'est ainsi qu'en l'utilisant dans le cas de la *p*-méthylbenzaldimine *N*-benzylée, j'ai obtenu avec un rendement quantitatif l'acide *p*-toluïque, tandis qu'en opérant exactement dans les mêmes conditions avec la *p*-méthylbenzaldoxime *N*-benzylée, je l'ai retrouvée intacte à la fin de l'expérience. D'autres expériences réalisées d'une manière semblable à celle décrite ci-dessus, avec d'autres oxydants [eau oxygénée (3 0/0-30 0/0 en milieu neutre, ammoniacal, acétique), oxyde jaune de mercure, acide perbenzoïque, acide persulfurique] ne m'ont pas permis davantage d'atteindre le but proposé.

4° Oxydation ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HgO}$ ) de certains dérivés de l'hydroxylamine du type  $\text{Ar} \cdot (\text{R})\text{CH} \cdot \text{N}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Comme dans les essais précédents (1 et 2) on obtient des *N*-alcoyl-benzaldoximes du type  $\text{Ar} \cdot (\text{R})\text{CH} \cdot (\text{O})\text{N}=\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  et non pas des cétoximes benzylées de la forme  $\text{Ar} \cdot (\text{R})\text{C}=\text{N}(\text{:O}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

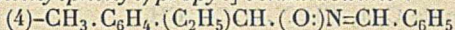
B. — *N*-alcoyl-aryldoximes.1. *N*-( $\alpha$ -phényl-propyl)-benzaldoxime :

Elle a été obtenue avec un rendement théorique par oxydation, en milieu chloroformique, à l'aide de l'oxyde jaune de mercure de la *N*-( $\alpha$ -phényl-propyl)-*N*-benzyl-hydroxylamine



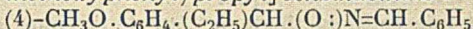
P. F. 99°; chlorhydrate, P. F. 180° (déc.); phénylurée, P. F. 155°, elle-même préparée par action de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ , en milieu étheré, sur la *N*-benzyl-benzaldoxime (rendement 80 0/0).

Cette benzaldoxime *N*-benzylée recristallisée dans un mélange de chloroforme et d'éther se présente sous forme d'aiguilles soyeuses fondant à 116°. Elle est soluble dans le chloroforme, le benzène, l'alcool, l'acétone, insoluble dans l'éther de pétrole et peu soluble dans l'éther.

2. *N*-[ $\alpha$ -(*p*-méthylphényl)-propyl]-benzaldoxime :

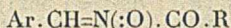
Elle a été préparée comme la *N*-alcoyl-benzaldoxime précédente, par oxydation au moyen de  $\text{HgO}$  de la *N*-[ $\alpha$ -(*p*-méthylphényl)-propyl]-*N*-benzyl-hydroxylamine [(4)- $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH} \cdot \text{N}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ; P. F. 95-96°; chlorhydrate, P. F. 160° (déc.); phénylurée, P. F. 126°], elle-même obtenue par action de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$  sur la *N*-benzyl-*p*-méthylbenzaldoxime.

Cette *N*-alcoyl-benzaldoxime cristallisée dans un mélange de chloroforme et d'éther de pétrole se présente sous forme d'aiguilles très fines, incolores, fondant à 112°. Elle est soluble dans le benzène, le chloroforme, l'alcool, l'acétone, peu soluble dans l'éther et insoluble dans l'éther de pétrole.

3. *N*-[ $\alpha$ -(*p*-méthoxyphényl)-propyl]-benzaldoxime :

Elle a été préparée comme les *N*-alcoyl-benzaldoximes précédentes par oxydation avec  $\text{HgO}$  jaune de la *N*-[ $\alpha$ -(*p*-méthoxyphényl)-propyl]-*N*-benzyl-hydroxylamine [(4)- $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH} \cdot \text{N}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ; P. F. 78-79° (éther + éther de pétrole); chlorhydrate, P. F. 165° (déc.); phénylurée, P. F. 131°], elle-même obtenue par traitement de la *N*-benzyl-anisaldoxime avec  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ .

La *N*-alcoyl-benzaldoxime ci-dessus cristallisée dans un mélange de benzène et de ligroïne se présente sous forme d'aiguilles fines groupées en houppes fondant tantôt à 87-88° tantôt à 96-97°.

C. — *N*-acidyl-aryldoximes.I. — *N*-aminoformyl-aryldoximes  $\text{Ar} \cdot \text{CH} = \text{N}(\text{O}) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . —

Elles ont été préparées suivant Conduché (10) en ajoutant une

molécule d'aldéhyde fraîchement distillé à une solution aqueuse, refroidie à 0°, de 1,5 molécule d'oxyurée.

1° *N-aminoformyl-benzaldoxime*  $C_6H_5 \cdot CH=N(O) \cdot CO \cdot NH_2$ , P. F. 124° (alc.).

2° *N-aminoformyl-p-méthoxybenzaldoxime* :

(4)- $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH=N(O) \cdot CO \cdot NH_2$ , P. F. 133° (alc.).

3° *N-aminoformyl-salicylaldoxime* (2)- $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH=N(O) \cdot CO \cdot NH_2$ , P. F. 112-115° (alc., acétate d'éthyle). Dans la préparation de cette substance, on trouve comme produit secondaire le nitrile salicylique.

II. — *N-acétyl-arylaldoximes*  $Ar \cdot CH=N(O) \cdot CO \cdot CH_3$ . — Elles ont été obtenues par traitement des arylaldoximes avec un excès d'anhydride acétique (réaction exothermique), décomposition de l'excès d'anhydride acétique avec une solution refroidie de bicarbonate de sodium et extraction par l'éther du dérivé acétylé.

1° *N-acétyl-benzaldoxime*  $C_6H_5 \cdot CH=N(O) \cdot CO \cdot CH_3$ , P. F. 15°. — Cette oxime acétylée, préparée déjà par Hantzsch (11), a été considérée par ce savant comme un dérivé O-acétylé de la benzaldoxime ayant la formule  $C_6H_5 \cdot CH=N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ .

On sait l'importance que ce savant a attribué à cette formule des dérivés acétylés des oximes, basant sur celle-ci ses considérations sur la détermination de la configuration des aldoximes stéréoisomères. Mais d'après les résultats précédents ces considérations semblent discutables.

2° *N-acétyl-anisaldoxime* (4)- $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH=N(O) \cdot CO \cdot CH_3$ . — Préparée comme la N-acétyl-benzaldoxime et recristallisée dans l'acétone ou le cyclohexane, elle fond à 48°.

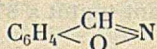
3° *N-acétyl-salicylaldoxime* (2)- $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH=N(O) \cdot CO \cdot CH_3$ . — Cette oxime a été préparée suivant Lindemann et Thiele (12) en chauffant pendant 1/4 d'heure au B.-M. la salicylaldoxime avec un grand excès d'anhydride acétique.

On obtient par cette méthode à côté de l'oxime N-acétylée un peu de nitrile salicylique et de nitrile acétoxy-salicylique.

Cette oxime N-acétylée a été considérée par les auteurs précédents, ainsi que par Brady et Dunn (13), comme étant un dérivé O-acétylé de la salicylaldoxime.

Cette substance recristallisée dans le benzène fond à 75°.

#### D. — *Benzisoxazol*.



Le benzisoxazol ( $Eb_{14} : 87^\circ$ ;  $n_D^{20,8} = 1,5621$ ), a été préparé suivant Lindemann et Thiele (12) en chauffant à 120-140° sous 20 mm. la N-acétyl-salicylaldoxime jusqu'à cessation de dégagement d'acide acétique.

A côté du benzisoxazol, il se forme un peu de nitrile salicylique.

## BIBLIOGRAPHIE

- (1) P. GRAMMATICAKIS, *Bull. Soc. Chim. France*, 1940, 7, ....
- (2) M<sup>me</sup> RAMART-LUCAS et HOCH, *Bull. Soc. Chim. France*, 1938, 5, 987.
- (3) SIDGWICK, *The electron theory of valence*, p. 127, Oxford, 1937.
- (4) M<sup>lle</sup> D. BIQUARD et P. GRAMMATICAKIS, *Bull. Soc. Chim. France*, 1939, 6, 1599; P. GRAMMATICAKIS, *Bull. Soc. Chim. France*, 1940, 7, ....
- (5) HANTZSCH, *Ber.*, 1891, 24, 13, 37, 41.
- (6) BEHREND et LEUCHS, *Lieb. Ann.*, 1890, 257, 206.
- (7) BUSCH et HOBIN, *Ber.*, 1907, 40, 2906, P. GRAMMATICAKIS, *C. R.*, 1940, 210, 716.
- (8) ANGELI, ALESSANDRI et AIAZZI-MANZINI, *Atti Lincéi*, 1911, 20, I, 546.
- (9) P. GRAMMATICAKIS, Contribution à l'étude spectrale et chimique des dérivés azotés de quelques aldéhydes et cétones aromatiques. (Thèse de Doctorat, Paris, Jouve 1938).
- (10) CONDUCHE, *Ann. Chim.*, 1907, 12, 554; 1908, 13, 26, 41.
- (11) HANTZSCH, *Ber.*, 1891, 24, 37, 41.
- (12) LINDEMANN et THIELE, *Ann.*, 1926, 449, 63.
- (13) BRADY et DUNN, *J. Chem. Soc. London*, 1924, 125, 2297.

(Laboratoire de Chimie Organique à la Sorbonne.)

**N° 9. Etude aux rayons X de la nitration du coton par l'acide nitrique en vapeurs;  
G. CHAMPETIER et M. FOËX**

(1.12.1940.)

Comparaison des diagrammes de diffraction de rayons X de nitro-cotons à différents taux d'azote obtenus par nitration de la cellulose par les vapeurs sèches d'acide nitrique et par les mélanges sulfonitriques. Les nitro-cotons obtenus à l'aide des vapeurs d'acide nitrique à 100 0/0 apparaissent comme des mélanges de cellulose inaltérée et de nitrocellulose à fort taux d'azote voisin de celui de la trinitro-cellulose, la réaction progressant de l'extérieur des cristallites vers leur intérieur, alors qu'avec les mélanges sulfonitriques les produits à divers taux d'azote sont homogènes. Pour les nitro-cotons à 13.87 0/0 d'azote, l'écartement des chaînes cellulosiques dans leur plan est légèrement plus faible dans le cas de la nitration par les vapeurs d'acide nitrique que dans celui de la nitration par les mélanges sulfonitriques. La nitration du coton par les vapeurs d'acide nitrique présente comme les autres nitrations de la cellulose les caractères des réactions topochimiques.

*Les nitrations par les mélanges sulfonitriques*

Le procédé de nitration de la cellulose le plus courant utilise les mélanges sulfonitriques. Cette préparation a fait l'objet de nombreuses publications dont un certain nombre se rapportent à l'étude par la diffraction des rayons X des nitrocelluloses obtenues (1). L'un des plus importants travaux sur ce sujet est

celui de M. Mathieu sur la structure des nitroramies et des nitrocotons (2).

F. Trombe (3) a décrit une méthode de nitration des celluloses utilisant directement les vapeurs d'acide nitrique. Ayant eu l'occasion d'employer cette dernière technique, nous avons été amenés, entre autres déterminations, à effectuer les clichés de diffraction de rayons X des nitrocotons obtenus pour préciser, en particulier, le degré d'homogénéité des produits préparés.

Rappelons les résultats obtenus par M. Mathieu sur la nitration de la ramie par les mélanges sulfonitriques. La réaction est du type des réactions topochimiques. La structure fibreuse est conservée. Les réactions se font au sein même des cristallites sans modifier profondément leur structure: seuls quelques éléments de structure subissent des variations.

Les groupes  $\text{NO}_2$  se logent dans le plan des anneaux de glucose, en provoquant leur écartement. Les clichés de diffraction de rayons X des produits nitrés à divers taux d'azote forment une suite continue. Certaines taches de diffraction conservent des positions invariables: ce sont celles qui correspondent à des éléments de structure inchangés, tels que la distance des plans dessinés par les anneaux de glucose, ou encore la pseudopériode de fibre égale à la dimension d'un anneau de glucose. D'autres taches subissent des déplacements réguliers à mesure que le taux d'azote s'accroît. Ce dernier fait est particulièrement caractéristique pour les taches équatoriales désignées par  $A_1$ , lesquelles se relient à l'écartement, dans leur plan, des chaînes cellulosiques; la distance réticulaire correspondante  $d_1$  varie linéairement avec le taux d'azote des produits étudiés.

En outre, la netteté des clichés apparaît de plus en plus grande lorsque le taux de nitration s'élève; la trinitrocellulose correspond tout à fait à une structure cristalline régulière.

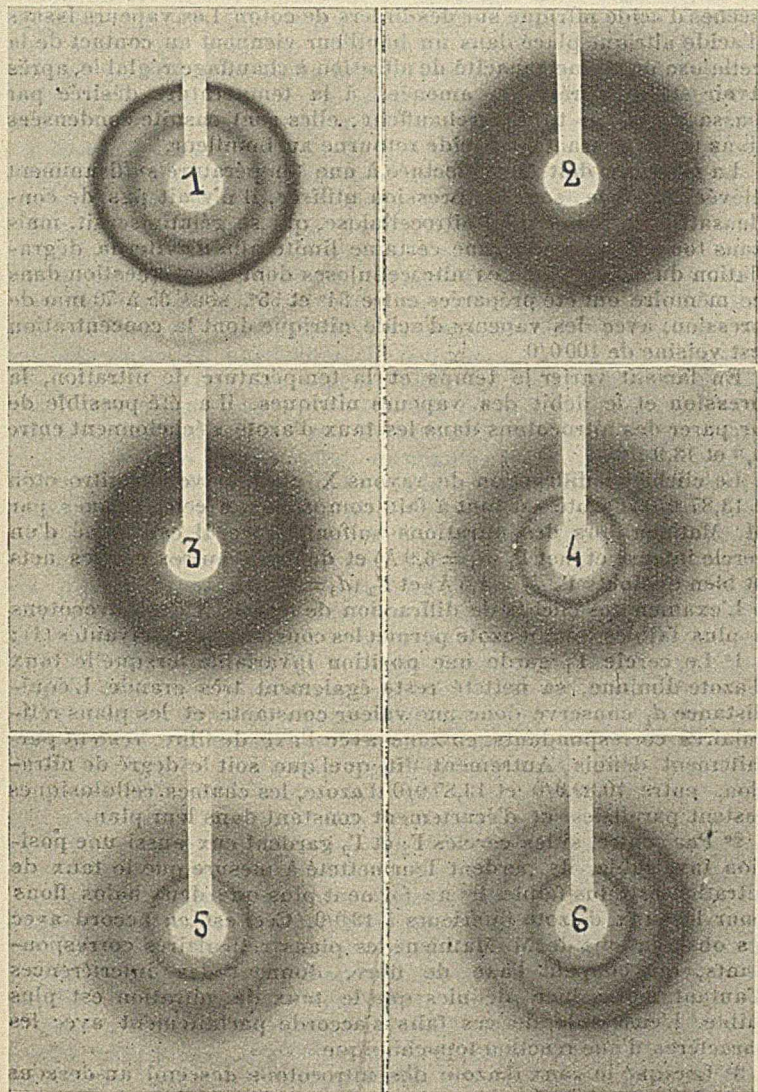
En comparant les résultats obtenus avec la nitroramie à ceux que donnent les nitrocotons préparés par les mélanges sulfonitriques, M. Mathieu retrouve les mêmes conclusions générales.

Les clichés de diffraction de rayons X des nitrocotons sont du type des clichés de Debye-Scherrer de poudres cristallines. Les nitrocotons dont le taux d'azote est compris entre 11,35 et 13,9 0/0 ont tous en commun un cercle net, noté  $\Gamma_1$ , correspondant à un intervalle réticulaire qui s'accroît régulièrement de 6,9 à 7,3 Å lorsque le taux de nitration s'élève dans les limites indiquées ci-dessus.

Le nitrocoton à 13,9 0/0 d'azote (voisin de la trinitrocellulose: 14,14 0/0 d'azote) présente, en outre, deux cercles nets intenses notés  $\Gamma_2$  et  $\Gamma_3$  correspondant respectivement aux distances réticulaires 4,5 et 3,5 Å. Pour les nitrocotons de taux d'azote inférieurs, ces deux cercles apparaissent d'autant moins nets que le taux d'azote est plus faible. Ils ne correspondent plus qu'à deux plages concentriques uniformes lorsque le taux d'azote descend au-dessous de 12,10 0/0.

Ces résultats s'accordent parfaitement avec ceux obtenus pour les nitroramies; certains éléments de structure restent bien définis,

alors que d'autres se modifient profondément au cours de la nitration. On retrouve ainsi les caractères de la réaction topochimique mis en évidence avec les nitroramies.



Cu K $\alpha$

1. Coton Linters.

3. Nitrocellulose 13,02 % N.

5. Nitrocellulose 13,80 % N.

2. Nitrocellulose 12,20 % N.

4. Nitrocellulose 12,93 % N.

6. Nitrocellulose 13,87 % N.

*Les nitrations par les vapeurs d'acide nitrique.*

En principe, la méthode consiste à faire passer des vapeurs sèches d'acide nitrique sur des linters de coton. Les vapeurs issues d'acide nitrique placé dans un bouilleur viennent au contact de la cellulose dans une capacité de nitration à chauffage réglable, après avoir été au préalable amenées à la température désirée par passage dans un tube surchauffeur; elles sont ensuite condensées dans un réfrigérant, et l'acide retourne au bouilleur.

La nitration doit être effectuée à une température suffisamment élevée pour que, sous la pression utilisée, il n'y ait pas de condensation liquide sur la nitrocellulose, qui se gélifierait, mais sans toutefois dépasser une certaine limite afin d'éviter la dégradation du nitrocoton. Les nitrocelluloses dont il est question dans ce mémoire ont été préparées entre 34° et 55°, sous 35 à 70 mm de pression, avec des vapeurs d'acide nitrique dont la concentration est voisine de 100/0.

En faisant varier le temps et la température de nitration, la pression et le débit des vapeurs nitriques, il a été possible de préparer des nitrocotons dans les taux d'azote s'échelonnent entre 6,3 et 13,9 0/0.

Le cliché de diffraction de rayons X obtenu avec le nitrocoton à 13,87 0/0 d'azote est tout à fait comparable à ceux donnés par M. Mathieu lors des nitrations sulfonitriques. Il est formé d'un cercle intense et net  $\Gamma_1$  ( $d_1 = 6,9 \text{ \AA}$ ) et de deux autres cercles nets et bien distincts  $\Gamma_2$  ( $d_2 = 4,5 \text{ \AA}$ ) et  $\Gamma_3$  ( $d_3 = 3,5 \text{ \AA}$ ).

L'examen des clichés de diffraction de rayons X des nitrocotons à plus faibles taux d'azote permet les constatations suivantes (4) :

1° Le cercle  $\Gamma_1$  garde une position invariable lorsque le taux d'azote diminue, sa netteté reste également très grande. L'équidistance  $d_1$  conserve donc une valeur constante et les plans réticulaires correspondants, en zone avec l'axe de fibre, restent parfaitement définis. Autrement dit, quel que soit le degré de nitration, entre 10,89 0/0 et 13,87 0/0 d'azote, les chaînes cellulosiques restent parallèles et d'écartement constant dans leur plan.

2° Par contre, si les cercles  $\Gamma_2$  et  $\Gamma_3$  gardent eux aussi une position invariable, ils perdent leur netteté à mesure que le taux de nitration est plus faible. Ils ne forment plus que deux halos flous pour les taux d'azote inférieurs à 13 0/0. Ceci est en accord avec les observations de M. Mathieu; les plans réticulaires correspondants, qui coupent l'axe de fibre, donnent des interférences d'autant moins bien définies que le taux de nitration est plus faible. L'ensemble de ces faits s'accorde parfaitement avec les caractères d'une réaction topo-chimique.

3° Lorsque le taux d'azote des nitrocotons descend au-dessous de 13 0/0, certaines interférences de la cellulose se dessinent avec une netteté et une intensité d'autant plus grandes que le degré de nitration est plus faible. Les produits faiblement nitrés (7,60 à 12,20 0/0 d'azote) apparaissent nettement comme des mélanges de cellulose inaltérée et de produits nitrés à taux d'azote élevé.



### Conclusions

Ces observations conduisent à envisager le mécanisme de la nitration par les vapeurs sèches d'acide nitrique d'une manière tout autre que celui de la nitration par les mélanges sulfonitriques. La différence fondamentale paraît résider dans l'hétérogénéité des produits moyennement nitrés préparés avec les vapeurs d'acide nitrique. Dans le cas de la nitration par les mélanges sulfonitriques, le taux d'azote désiré est obtenu en trempant le coton dans un mélange acide dont on a, au préalable, ajusté les concentrations relatives en acide nitrique, en acide sulfurique et en eau. Les produits obtenus sont homogènes, quel que soit leur taux d'azote, si l'on a opéré convenablement. Le réseau des nitrocelluloses présente les caractères de celui d'une solution solide.

Par contre, lors de la nitration par les vapeurs sèches d'acide nitrique les taux d'azote divers des nitrocelluloses sont réalisés en faisant varier, en particulier, le débit des vapeurs ou la durée de nitration. Le flux des vapeurs nitriques est maintenu toutefois assez rapide pour que l'eau résultant de la réaction d'estérification soit entraînée au fur et à mesure qu'elle se produit. La capacité de nitration est, en outre, surchauffée pour que les vapeurs restent sèches. Dans ces conditions la nitration donne immédiatement des produits fortement nitrés dont le taux d'azote est compris entre ceux de la dinitro et de la trinitrocellulose (\*). Toutefois la réaction doit se produire tout d'abord superficiellement, puis elle doit progresser à l'intérieur des fibres et des cristallites; ce n'est qu'en prolongeant la durée de nitration que l'on peut obtenir une masse homogène dont le taux d'azote, devenu uniforme, est toujours élevé (voisin de 13,9 0/0 d'azote avec l'acide nitrique à 100 0/0). L'hétérogénéité apparaît nettement au cours des nitrations de faible durée: les parties au voisinage du point d'arrivée des vapeurs d'acide nitrique sont plus nitrées que celles qui avoisinent le point de sortie des vapeurs de la capacité de nitration. Le taux d'azote s'uniformise en prolongeant la nitration. Ces caractères d'hétérogénéité sont au surplus mis en évidence par l'étude de la solubilité des nitrocotons obtenus et de la viscosité de leurs solutions dans l'acétone ou les mélanges éther-alcool.

Cette hétérogénéité s'accorde également avec la constance de l'équidistance  $d_1 = 6,9\text{\AA}$ , car le réseau ne présente plus les caractères d'une solution solide mais celui d'un mélange. L'interférence  $\Gamma_1$  perd seulement de son intensité lorsque le constituant correspondant du mélange (la nitrocellulose) diminue en quantité.

Quant au fait que cette équidistance  $d_1$  est légèrement plus faible, à taux d'azote égal, que pour les nitrocotons sulfonitrique (6,9  $\text{\AA}$  au lieu de 7,25  $\text{\AA}$  pour une nitrocellulose à 13,9 0/0 d'azote) cela tient sans aucun doute aux conditions mêmes de la nitration par les vapeurs d'acide nitrique. Il s'agit en effet, dans notre cas, d'une

(\*) L'interférence  $\Gamma_1$  correspond à l'écartement des plans réticulaires  $d_1 = 6,9 \text{\AA}$  observé par M. Mathieu pour les dinitrocelluloses.

réaction d'estérification du type le plus pur ne faisant intervenir que le corps à fonctions alcooliques — la cellulose —, l'acide nitrique, l'ester — la nitrocellulose — et l'eau, sans action d'un milieu solvant ou dispersant, alors que dans la nitration sulfonitrique peuvent intervenir à la fois l'action du milieu liquide où la cellulose est plongée et la formation de composés étrangers transitoires. Le plus fort écartement des chaînes cellulosiques peut alors tenir soit à l'action gonflante intramicellaire du milieu liquide, soit à la formation de composés intermédiaires, par exemple, d'esters sulfuriques. Il est à noter que nous avons retrouvé pour une nitrocellulose à 14,05 0/0 d'azote obtenue en milieu liquide par un mélange nitrophosphorique une distance réticulaire  $d_1 = 7,2\text{\AA}$ .

#### BIBLIOGRAPHIE

- (1) J. DUCLAUX et G. CHAMPETIER, Cellulose. Traité de Chimie organique de V. Grignard, G. Dupont et R. Locquin, t. 8, pp. 796, 1205. Paris, Masson et C<sup>e</sup>, 1938.
- (2) M. MATHIEU, Réaction topo-chimiques, nitration de la cellulose, gélatinisation des nitrocelluloses, Paris, Hermann et C<sup>e</sup>, 1936.
- (3) A. BOUCHONNET, F. TROMBE et G. PETITPAS, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 560. Mémorial des Poudres, 1938, 28, 308.
- (4) G. CHAMPETIER et M. FOEX, *C. R.* 1940, 211, 468.

---

#### BIBLIOGRAPHIE

**Kurses Lehrbuch der Physikalischen chemie**, Pr. Karl JELLINEK. Fascicule II. Un ouvrage broché de 292 pages, in-8, édité chez Kluwer à Deventer (Pays-Bas), 1939. 7,50 florins.

Le présent volume constitue le 2<sup>e</sup> fascicule d'un précis de chimie physique, devant en avoir quatre et dont le premier est paru en 1938. Il comprend quatre parties consacrées, respectivement ; aux électrolytes ; à la règle des phases et à ses applications : systèmes à 1 et 2 constituants ; aux phénomènes de surface et à la cinétique chimique.

H. G.

## AVIS AUX AUTEURS

1° La Rédaction n'accepte, sous réserve de l'approbation de la Commission d'Impression, que les Mémoires originaux des Membres de la Société, rédigés en français, et dont la longueur ne dépasse pas 10 pages imprimées du Bulletin.

2° Les manuscrits doivent être dactylographiés, sans ratures, ni surcharges. Le texte ne doit occuper que le recto des feuillets et ne pas comporter d'abréviations.

3° Les Mémoires doivent obligatoirement être précédés d'un court résumé qui pourra servir au besoin d'extrait.

4° Les tableaux et graphiques ne doivent pas faire double emploi. La Commission d'Impression se réserve le droit de faire les suppressions nécessaires.

5° Les indications bibliographiques doivent comporter les noms d'auteurs suivis des initiales des prénoms, l'abréviation du titre du périodique adoptée dans le Bulletin de la Société Chimique (voir Documentation 1935, fascicule 1, page XIV *ter*) l'année, le tome et la page.

6° Il n'est fourni gratuitement aux auteurs qu'une épreuve en placards. La Rédaction n'est pas responsable des erreurs ou omissions que l'auteur n'aurait pas rectifiées. Seules sont acceptées les corrections imputables à l'Imprimeur ou celles qui n'entraînent pas un remaniement du texte imprimé.

7° Les épreuves supplémentaires sont à la charge des auteurs. Leur demande entraîne nécessairement un retard dans la publication du mémoire.

8° La mise en pages des Mémoires est laissée aux soins de la Rédaction. Il n'est en aucun cas fourni aux auteurs d'épreuves mises en pages. La Rédaction vérifie avec la plus grande attention si les corrections demandées par les auteurs ont été effectuées à l'imprimerie; elle se réserve cependant le droit de supprimer toute correction qu'elle juge inutile et de faire toute correction qu'elle juge indispensable.

9° La Rédaction demande aux auteurs de lui retourner les épreuves corrigées dans les 8 jours; les Mémoires ne présentant pas de difficultés particulières d'impression pourront ainsi être publiés dans un délai maximum de 3 mois.

10° Les notes correspondant à moins de quatre pages du Bulletin sont publiées, sous réserve de l'approbation de la Commission d'Impression, dans un délai maximum de six semaines, sauf pendant la période Août-Septembre. Les auteurs qui désirent bénéficier de cet avantage, doivent spécifier qu'il s'agit d'une Note. Le nombre de ces Notes est limité à une par auteur et par mois avec maximum de 6 notes par auteur et par année. Les clichés doivent être fournis par l'auteur en même temps que le texte de la note.

## RECOMMANDATIONS AUX AUTEURS

Les auteurs sont priés de ne développer leurs formules qu'au minimum, de les rassembler et de les disposer de manière à occuper le moins de place possible.

La Commission d'Impression se réserve d'adopter au besoin toute disposition des formules qui lui semblera plus favorable.

Dans les titres, indiquer pour les corps étudiés leur formule brute afin de permettre l'établissement d'un répertoire par formule.

Pour les analyses, donner uniquement les résultats en pour cent, sans le détail des pesées, sauf raisons particulières.

EXEMPLE :



Calc.	C 73,95	H 5,63	N 8,09	P. M. 519
Tr.	73,92; 73,58	5,76; 5,45	8,24; 8,33	500

# 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 **SECRETAIRE 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 **TRESORIER** de la Société Chimique, 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); 265 francs en tarif n° 1, 290 francs 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 libelles (sans autre indication) : **Société Chimique de France**, et adressés à M. le **TRESORIER** de la Société Chimique, 11, rue Pierre-Curie, Paris (5<sup>e</sup>);

Soit sous forme de chèque postal (Paris 280-28) portant l'indication : **Société Chimique de France**, 28, 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.

Prière 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 bimestriel de l'année en cours : 60 francs. Le numéro des années antérieures à 1939 : 30 francs.

**Prix pour l'Europe** : 380 francs (tarif n° 1) et 405 francs (tarif n° 2).

**Prix pour les autres continents** : 8,6 dollars (tarif n° 1) et 9,15 dollars (tarif n° 2).

N.B. — Les cotisations, abonnements ou les ventes de publications pour l'étranger sont payables en dollars ou en toutes devises au cours du dollar lors du règlement.

## Prix de vente des publications de la Société Chimique de France

(Port en sus).

ANNÉES DU BULLETIN			VOLUME DES CONFÉRENCES		
	Aux membres de la Société	Aux personnes étrangères à la Société		Aux membres de la Société	Aux personnes étrangères à la Société
Années antérieures à 1934 .....	287 fr.	322 fr.	1893-1900.....	14 fr.	16 fr.
Autres années .....	345	402	1920-21 .....	34	40
			1922 .....	34	40
			1923 .....	34	40
			1924 .....	34	40
			1925-26 .....	41	48
Certaines années ne peuvent être fournies qu'aux acheteurs d'une décennie ou d'une collection.			1927-28 .....	69	80
			1929-30-31-32 .....	69	80
			1933-34-35 .....	69	80
			1936-37-38 .....	80	98
<b>TABLES</b>			Collection complète.....	333	391
Série I. (1858-1874) ..	chaque série... ensemble	52 fr. 63 r. 166 466 414 977	<b>VOLUME DU CINQUANTAIRE (1908)</b> renfermant 40 portraits, en héliogravure, des anciens présidents et secrétaires généraux.	138 fr.	161 fr.
Série II. (1875-1888) ..					
Série III. (1889-1895) ..					
Série IV. (1899-1906) ..					
Série V. (1907-1916) ..					
Série VI. (1917-1926) ..					
Collection complète .....		1.150			