

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^e)**Rédacteur en chef du Bulletin :****G. CHAMPETIER,**Institut de Chimie,
11, Rue Pierre-Curie, Paris (5^e)**COMMISSION D'IMPRESSION :**

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

*Ce numéro contient :*Procès-verbaux des séances de la Société..... p. 121 à 124
Mémoires (sommaire au verso)..... p. 125 à 268**SIÈGE DE LA SOCIÉTÉ : 28, RUE St-DOMINIQUE, PARIS (7^e).****MASSON ET C^o, DÉPOSITAIRES**

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, boulevard Saint-Germain, Paris (6^e)

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

SOMMAIRE DU N° 3-4

Extrait des procès-verbaux des séances 121

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

BADOCHÉ (Marius). Chaleurs de combustion du phéuol, du m-crésol et de leurs éthers 212

BIQUARD (M^{lle}) et GRAMMATICAKIS (P.). Contribution à l'étude de l'absorption dans l'ultra-violet moyen de quelques dérivés alcoylés des pyrazolones (1^{er} mémoire) 246

BIQUARD (M^{lle}) et GRAMMATICAKIS (P.). Contribution à l'étude de l'absorption dans l'ultra-violet moyen de quelques dérivés alcoylés des pyrazolones (2^e mémoire) 254

BUU-HOI (M.). Sur les phtaléines 165

CHARLOT (Gaston). Nouveaux indicateurs de p_{H} 220

CHARLOT (Gaston). L'iode et ses dérivés, indicateurs d'oxydo-réduction 222

COGAN (M.). Contribution à l'étude des esters formylacétiques 125

COGAN (M.) Condensation de divers esters phénylacétiques avec le formiate d'éthyle 157

GAULT (H.) et COGAN (M.). Condensation de l'ester phénylformylacétique avec le formaldéhyde 140

HALASZ (Alexandre). Ethers et esters du glycol et de l'aldéhyde glycolique (1^{er} mémoire) 170

HALASZ (Alexandre) et ROVIRA (Santiago). Ethers et esters du glycol et de l'aldéhyde glycolique (2^e mémoire) 185

MONTIGNIE (E.). Action de l'hydrogène sulfuré et des sulfures sur l'iode mercurique 198

MONTIGNIE (E.). Action de l'iode sur le cuivre et de l'iode sur le mercure 202

MONTIGNIE (E.). Réactions entre solides 209

RAMART-LUCAS (M^{me}); GRUMEZ (M^{me}) et MARTYNOFF (M.). Structure des colorants acridiniques d'après leurs spectres d'absorption. Etude spectrale des sels et des bases d'acridinium 228

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 24 JANVIER 1941.

Présidence de M. G. DUPONT, Président.

Sont nommés membres de la Société :

MM. BALATRE et RIVIÈRE.

Sont présentés pour être nommés membres :

M. PAJEAU (Roger), docteur ès sciences, 2, rue de la Tranchée, Poitiers (Vienne); présenté par MM. DELÉPINE et TABOURY.

M. LOZAC'H (Noël), ancien élève de l'École Normale Supérieure, agrégé des sciences physiques, 45, rue d'Ulm, Paris (5^e); présenté par MM. G. DUPONT et R. DULOU.

M. PAQUOT (Charles), agrégé-préparateur de chimie à l'École Normale Supérieure, 45, rue d'Ulm, Paris (5^e); présenté par MM. G. DUPONT et R. DULOU,

LE PRÉSIDENT donne la parole à M. E. DARMOIS pour une conférence sur « *La contribution du deutérium à la chimie organique* ». Cet exposé, suivi avec grand intérêt par l'assistance et longuement applaudi, sera publié au *Bulletin*.

SÉANCE DU 14 FÉVRIER 1941.

Présidence de M. G. DUPONT, Président.

Sont nommés Membres de la Société :

MM. PAJEAU, LOZAC'H et PAQUOT.

Sont présentés pour être nommés membres de la Société.

INSTITUT DE CHIMIE DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS, 11, Rue Pierre-Curie, Paris (5^e), présenté par MM. HACKSPILL et MARQUIS.

M. EVARD (Georges), Assistant à la Faculté des Sciences de Paris, 11, Rue Pierre-Curie, Paris (5^e), présenté par MM. HACKSPILL et CHAMPETIER.

M. DROUILLY (Eugène), ingénieur, 18, Rue de Courcelles, Paris, présenté par MM. G. DUPONT et G. CHAMPETIER.

M. THOMAS (Léon), licencié ès sciences, Professeur à l'Institut

Agricole de Bauvais, 78, Rue de Sèvres, Paris (7^e), présenté par MM. J. OLMER et R. DELABY.

Le pli cacheté n° 829 a été déposé le 26 Janvier 1941 par M. ESCOURROU.

Le PRÉSIDENT annonce le décès de M. BÉHAL dans les termes suivants :

La Société Chimique de France vient d'être très cruellement frappée par la perte de son président d'honneur A. BÉHAL.

BÉHAL a été un des chimistes français qui ont le plus aidé à l'essor de notre Société. Pendant de nombreuses années, il en a assuré le Secrétariat Général avec un dévouement absolu. Ses titres le conduisirent ensuite à la Présidence, puis à la Présidence d'Honneur de notre Société.

Quant à son œuvre de chimiste, elle est de celles qui honorent le plus la chimie française. Je ne puis l'exposer ici que dans ses très grandes lignes ; un exposé détaillé sera fait par l'un des nôtres dans le *Bulletin*.

Dans notre seul *Bulletin de la Société Chimique*, l'œuvre de BEHAL est représentée par plus de 130 mémoires. Elle porte sur des sujets très variés qui embrassent la presque totalité de la Chimie organique : sur les carbures acétyléniques ou alléniques, sur divers alcools, aldéhydes et cétones de la série grasse et de la série cyclique, sur des chlorures d'acide (d'acétyle et de malonyle), sur les magnésiens, sur les quinones, etc. Dans la chimie des composés azotés, BÉHAL a étudié la chloro-urée, et signalé ses usages en chimie organique. L'acide cyanurique a fait de sa part l'objet de travaux importants.

BÉHAL a d'autre part abordé l'étude de la difficile série terpénique. Diverses notes de lui sont relatives aux dérivés campholéniques, aux terpinéols et à leurs hydrures, etc.

Enfin, BÉHAL n'a pas oublié qu'il était professeur à la Faculté de pharmacie de Paris et de nombreuses notes de lui sur l'antipyrine, la cocaïne, sur les créosotes de goudrons de bois et les divers phénols qui les constituent, montrent qu'il ne manquait pas de s'intéresser à la Chimie des produits ayant des usages pharmaceutiques.

L'influence de BÉHAL comme professeur débordait largement du cadre de la Faculté de Pharmacie. Ma génération a appris la chimie organique dans les traités de BÉHAL qui étaient alors les seuls ouvrages de chimie organique en langue française : son premier traité date de 1896. En 1909, il publiait, en collaboration avec VALEUR, un gros traité en 2 volumes qui est resté longtemps le bréviaire du chimiste organicien français.

On est étonné de l'ampleur de l'œuvre de notre regretté président d'Honneur. La Société Chimique n'a malheureusement pu se faire représenter comme elle l'aurait désiré aux obsèques qui ont eu lieu hors de Paris à un moment où les intempéries rendaient toutes communications impossibles. Mais elle a pu faire suivre sa dépouille

d'un hommage et a transmis à sa veuve l'expression de sa très douloureuse sympathie.

La section Lilloise de la Société Chimique fait connaître la mort au Champ d'honneur de Jean HERMAN, professeur de chimie minérale appliquée à l'École des Hautes Etudes Industrielles de l'Université Catholique, lieutenant au 421^e Régiment de Pionniers, tué à la tête de sa section à Landrecies, le 17 mai 1940.

Membre de notre Société depuis 1937, Docteur ès Sciences physiques depuis février 1938, il s'était spécialisé dans l'étude des complexes organo-métalliques. Au cours des recherches sur leur autoxydation, il avait mis au point un appareillage permettant d'effectuer et de suivre les réactions en milieu hétérogène; puis il s'était attaqué à l'étude de l'oxydation des suspensions d'hydroxyde manganoux en présence de potasse en excès. Il étudia ensuite parallèlement l'oxydation des hydroxydes ferreux et cobalteux, et finalement les complexes du fer, du manganèse et du cobalt soit avec l'acide tartrique, soit avec le mannitol.

Ses travaux sur les complexes d'autres dérivés polyalcooliques ont été brutalement interrompus par la guerre. Il laisse dans la peine, outre ses amis, une jeune femme et trois orphelins à qui la Société présente ses sentiments de sympathie attristée.

La section de Lille a encore été éprouvée par le décès de notre collègue Jean ROLLAND, né en 1901 à Nogent-sur-Marne, mort à Angers le 1^{er} octobre 1939 à la suite d'une douloureuse maladie qui l'avait obligé à quitter le Nord plusieurs mois auparavant.

Il avait obtenu le grade de docteur ès-sciences en 1928, par la publication d'une « Contribution à l'étude des éthers chlorobenzoylacétiques et leurs dérivés ». Aussitôt après il se spécialisa dans la teinture, technique à laquelle se rattacha toute sa carrière professorale : d'abord chef de travaux au Conservatoire National des Arts et Métiers et professeur à la Chambre syndicale parisienne de teinture, il vint se fixer à Lille en 1932 : l'Institut Industriel du Nord de la France et l'École Nationale supérieure des Industries textiles de Roubaix lui confièrent l'enseignement de la chimie tinctoriale.

Simultanément, il se consacra à divers travaux industriels et à des études de laboratoire se rapportant pour la plupart à la teinture sur acétate de cellulose. Dans ce domaine il publia de nombreux articles dans la revue « Teintex », la « Revue de Chimie Industrielle », la « Revue des Matières Colorantes », et présenta divers rapports très documentés à des Congrès de Chimistes de l'Industrie textile ou de Chimie industrielle. Sa haute compétence sur tout ce qui touche la teinture fit rechercher son concours par de nombreux industriels du centre textile du Nord.

Tous les membres de la section de Lille conserveront de lui le souvenir d'un collègue aussi modeste qu'érudit, se donnant tout entier à sa tâche, et d'un commerce infiniment agréable. La Société compatit à la tristesse de M^{me} Jean Rolland et à celle de ses deux jeunes enfants.

1. *Sur la diffusion du Molybdène dans la terre arable ;*
par M. Didier BERTRAND.

La méthode de dosage du Mo que j'ai déjà décrite dans ce *Bulletin* (1939, 6, 1676) est applicable à la terre. Dans 20 échantillons d'origine et de nature très variés, il a été ainsi trouvé de 4,3 à 69 mg. de Mo par kg. sec, alors que les quelques dosages publiés antérieurement par d'autres auteurs n'indiquaient que des quantités de 0,001 mg. à 5 mg. de Mo par kg. sec. Cette différence peut s'expliquer par une attaque insuffisante des silicates.

Le Mo a aussi été décelé dans l'eau de mer de l'Atlantique et dans une vase de la Manche.

II. *Microrecherche du Gallium ;* par M. Didier BERTRAND.

Le principe de la recherche du Ga, élaborée par Lecoq de Boisbaudran reste valable pour des quantités de l'ordre du gamma. La solution contenant ce métal est amenée à p^H compris entre 4,2 et 3 ; après addition d'un sel arsénieux, on précipite par l'hydrogène sulfuré. Après un repos de quelques heures, le filtrat est additionné d'arsénites et précipité une seconde fois. On oxyde les sulfures par l'acide nitrique concentré et l'on extrait le Gallium au moyen d'acide chlorhydrique normal. L'identification se fait spectrographiquement avec la méthode de l'arc entre charbons.

La limite, absolue, inférieure du Ga décelable est de l'ordre de 0,6-1 γ .

Ce métal a été ainsi trouvé dans diverses terres arables, dans un béryl brésilien, dans des fraises, dans du tabac, dans des huîtres et dans de l'urine humaine.

Sur la réduction des arsénates par l'anhydride sulfureux
en vue de leur dosage ; par M. Raoul GROS.

(Communication présentée par M. BOUGAULT).

M. R. GROS a étudié avec beaucoup de précision les conditions à remplir pour effectuer aussi rapidement et simplement que possible, par l'emploi de l'acide sulfureux, la réduction complète de l'acide arsénique, en vue de son dosage par titrage à l'iode de l'acide arsénieux formé.

Il a plus particulièrement porté son attention sur les conditions de temps, de température, de concentration en gaz sulfureux, de concentration en acide sulfurique libre (le gaz sulfureux étant obtenu par action de cet acide sur la solution de bisulfite de sodium commercial).

En conclusion de ces recherches, M. R. Gros donne un mode opératoire détaillé, simple, précis, d'exécution rapide, applicable, dans de larges limites de concentration en acide arsénique. Ce procédé a, sur l'excellente technique de M. P. Fleury (réduction par l'acide iodhydrique) qu'il égale en précision, l'avantage de n'utiliser que des réactifs très bon marché.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 10. — Contribution à l'étude des esters formylacétiques; par M. COGAN.

(20.5.1940.)

Ces recherches apportent une contribution nouvelle au travail d'ensemble de M. Gault et de ses collaborateurs sur les réactions d'alcolisation et de cétoisation entre composés carbonylés. Leur but initial était l'étude de la condensation de l'ester formylacétique avec les aldéhydes acycliques et en particulier formaldéhyde et acétaldéhyde, en vue d'obtenir soit des esters d'acides aldéhydes-alcools dans lesquels les trois fonctions seraient en position β l'une par rapport à l'autre, soit leurs produits de condensation bimoléculaires par élimination d'eau.

L'instabilité de l'ester formylacétique est telle qu'il ne peut être libéré de son dérivé sodé sans se condenser spontanément sur lui-même avec formation, entre autres, d'ester formylglutaconique et que, par conséquent, il n'a pu être isolé jusqu'à ce jour. Nous avons ainsi été amené à chercher à le condenser avec les aldéhydes dans le milieu même où il se forme. Avec le formaldéhyde, nous avons obtenu des mélanges complexes de produits de condensation instables et dont nous n'avons pu établir la constitution. Avec l'acétaldéhyde, nous avons, au contraire, pu isoler l'ester hydroxyéthyl-formylglutaconique, produit de fixation de l'acétaldéhyde sur l'ester formylglutaconique.

En résumé, il ne paraît pas possible d'obtenir des produits d'addition directe des aldéhydes à l'ester formylacétique dont la vitesse de condensation sur lui-même est, en effet, supérieure à sa vitesse de condensation avec les aldéhydes.

Nous nous sommes proposé, dans le présent travail, d'étudier la condensation des esters β -aldéhydiques avec les aldéhydes acycliques et nous avons ainsi été amené à diriger nos premières recherches sur le premier terme de la série : l'ester formylacétique.

W. Wislicenus (1) et, après lui, Pechmann (2) et Bindemann (3) préparent le dérivé sodé de cet ester en condensant le formiate et l'acétate d'éthyle en présence de sodium.

Plus tard, J. Decombe (4) effectue la condensation en présence d'éthylate de sodium.

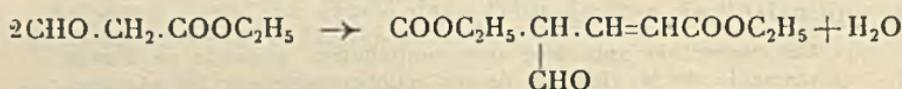
Les trois premiers auteurs précités, cherchant à libérer l'ester formylacétique de son dérivé sodé par action des acides, soulignent

(1) W. WISLICENUS, *Ber.*, t. 20, p. 2931.(2) PECHMANN, *Ber.*, t. 25, p. 1047.(3) BINDEMANN, *Lieb. A.*, t. 316, p. 27.(4) J. DECOMBE, *Ann. de Chimie*, N° Série, 1932, 18, 87.

l'impossibilité d'obtenir ainsi l'ester formylacétique libre, qui en fait, n'a pu être isolé jusqu'à présent.

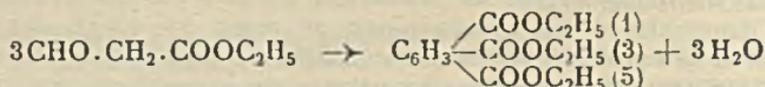
L'ester formylacétique est en effet d'une extrême instabilité : il se condense très rapidement sur lui-même de telle sorte que dans les conditions où il pourrait prendre naissance, on recueille l'un ou l'autre des produits suivants ou leur mélange.

1. — Ester formylglutaconique par action des acides dilués, à froid, sur le formylacétate d'éthyle sodé :



L'ester formylglutaconique est plus stable que l'ester formylacétique mais se condense sur lui-même plus ou moins rapidement, suivant son degré de pureté, en ester diformylglutaconique.

2. — Ester trimésique, par action des acides dilués à chaud :



3. — Ester cumilique sous l'action de l'acide sulfurique concentré (5).

De ce fait, les réactions de condensation de l'ester formylacétique ont été peu étudiées : elles ont porté le plus souvent sur son dérivé sodé dont l'ester formylacétique peut être libéré, par les acides, en présence du ou des corps avec lesquels il doit réagir.

Dans quelques cas où la vitesse de réaction de l'ester formylacétique avec le corps mis en présence est plus grande que la vitesse de condensation de l'ester sur lui-même, les auteurs ont enregistré des résultats positifs et ont pu, entre autres, préparer l'oxime (6) et la semicarbazone (7) ainsi que l'ester diéthoxypropionique (8), etc.

Quant à la condensation de l'ester formylacétique avec les aldéhydes elle n'a pas été, à notre connaissance, étudiée jusqu'à présent.

L'intérêt des condensations des esters β -aldéhydiques α -mono-substitués n'est pas moins grand que celui des condensations de l'ester formylacétique lui-même. L'étude en est évidemment plus aisée, les esters α -substitués étant des corps parfaitement stables.

C'est ainsi que l'ester phénylformylacétique (qui est un ester formylacétique α -substitué) se prépare avec de bons rendements, suivant Wislicenus (9), par condensation des esters formique et

(5) PECHMANN, *Lieb. A.*, t. 216, p. 284.

(6) MICHAEL, *Ber.*, t. 38, t. 2046.

(7) WISLICENUS, *Lieb. A.*, t. 356, p. 45.

(8) *J. Pharm. Soc. Japan*, n° 545, 1927, 85-86.

(9) WISLICENUS, *Ber.*, t. 20, p. 2930 et *Lieb. A.*, t. 291, p. 147.

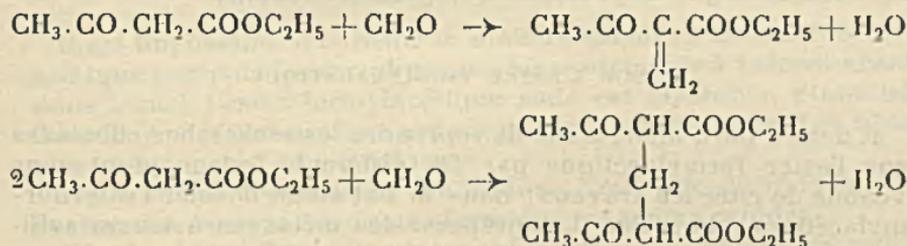
phénylacétique en présence de sodium. Cet ester a été engagé dans bien des réactions, mais nous n'avons trouvé dans la littérature aucune étude sur sa condensation avec les aldéhydes. Nous exposons, dans un mémoire séparé les principaux résultats que nous avons obtenus, en collaboration avec H. Gault, en le condensant avec le formaldéhyde.

Ce n'est que dans une famille voisine, celle des esters β -cétoniques, qu'on trouve un grand nombre de travaux sur les condensations avec les aldéhydes.

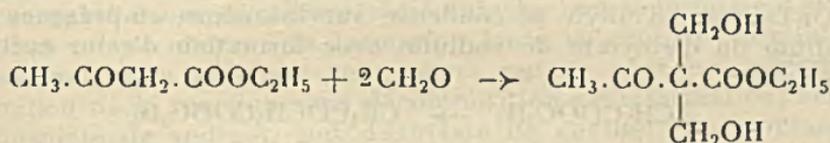
La condensation des esters β -aldéhydiques avec les aldéhydes est d'une proche parenté avec celle des esters β -cétoniques. Nous avons suivi des méthodes analogues et obtenu, dans certains cas tout au moins, des résultats analogues.

Nous rappelons les principaux travaux de quelques auteurs sur la condensation du premier terme de la série : l'ester acétylacétique avec les aldéhydes et particulièrement avec l'aldéhyde formique.

Knœvenagel (10), Wülfing (11) obtiennent des produits de condensation avec élimination d'eau :



Les premiers en date, H. Gault et J. Burkhard (12) pour l'aldéhyde formique et H. Gault et T. Wendling (13) pour l'acétaldéhyde, préparent les produits d'addition simple, sans élimination d'eau.



On aurait pu prévoir, en transposant leur conclusions, que la condensation, avec les aldéhydes, de l'ester formylacétique et des esters formylacétiques α -monosubstitués serait susceptible d'engendrer soit des esters d'acides aldéhydes-alcools dans lesquels les trois fonctions seraient en position l'une par rapport à l'autre, soit leurs produits de condensation bimoléculaires par élimination d'eau.

Il n'est pas exclu que les divers aldéhydes alcools β peuvent aussi répondre à la constitution de β -époxyalcools (Backès) (14) :

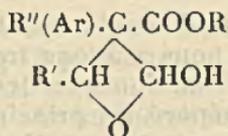
(10) KNÖVENAGEL, *Lieb. A.*, t. 281, p. 94.

(11) WÜLFING, D. R. P. 80216, *Frdl.* t. 4, p. 1315.

(12) H. GAULT et J. BURKHARD, *Bull.* (5), 1937, 5, 385.

(13) H. GAULT et T. WENDLING *Bull.* (5), 1936, 3, 53 et 369.

(14) BACKÈS, *C. R.*, 1935, 200, 1669.



En cherchant à préparer des esters phénylformylacétiques à divers radicaux esters, nous avons noté un échange de radicaux entre les esters formiques et phénylacétiques employés, sous l'influence de l'éthylate de sodium.

Nous n'avons trouvé dans la littérature que les travaux de Lapworth et Hann (15) et de Cohen et Briggs (16), qui presque en même temps et dans un but de recherches optiques, ont condensé le formiate d'éthyle avec le phénylacétate de menthyle en présence de sodium. Ils obtiennent un échange de radicaux entre les deux esters avec formation de phénylformylacétate d'éthyle et de phénylformylacétate de menthyle.

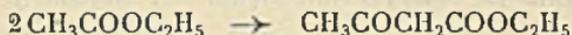
Nous n'avons pas trouvé de mention bibliographique sur une réaction analogue en présence d'éthylate de sodium.

I. SUR L'ESTER FORMYLACÉTIQUE.

Il nous a paru intéressant de reprendre les recherches effectuées sur l'ester formylacétique par les différents auteurs dont nous venons de citer les travaux, dans le but sinon d'isoler l'ester formylacétique, du moins d'en préparer des mélanges à teneur suffisamment élevée qui puissent être utilisés directement comme matières premières.

La méthode classique de préparation de l'ester formylacétique consiste à condenser les esters formique et acétique en présence, soit de sodium, soit d'éthylate de sodium.

Or l'acétate d'éthyle se condense sur lui-même, en présence de sodium ou d'éthylate de sodium, avec formation d'ester acétylacétique :



Le formiate d'éthyle, d'autre part, se décompose, plus ou moins rapidement, sous l'action du sodium ou de l'éthylate de sodium en donnant comme terme final de la réaction, du formiate de sodium.

La condensation des esters formique et acétique fournit donc un mélange d'au moins trois corps.

Si la présence du formiate de sodium dans la matière première n'entraîne pas de difficultés pour la séparation des produits de transformation ultérieure de l'ester formylacétique, il n'en est pas de même de l'ester acétylacétique. Sa présence dans le mélange doit être évitée, ou tout au moins réduite à une proportion aussi

(15) LAPWORTH et HANN, *Proceedings of the Chemical Soc.*, 1902, n° 253 p. 144.

(16) COHEN et BRIGGS, *ibid*, 1902, n° 254, p. 172.

faible que possible. L'ester acétylacétique subit, en effet, les mêmes transformations chimiques que l'ester formylacétique sous l'influence des réactifs auxquels le mélange peut être soumis par la suite. Le mélange ainsi obtenu est impossible à séparer autrement qu'à l'état de dérivés d'où on ne peut plus régénérer sans décomposition le produit de départ.

Nous avons donc cherché à définir les conditions expérimentales dans lesquelles la condensation ester formique-ester acétique engendre un produit brut de réaction, à faible teneur en éther acétylacétique sodé.

Nous rappelons que Wislicenus effectue la condensation en faisant agir, à basse température, le sodium en poudre sur un mélange d'ester formique et acétique.

Une condensation effectuée en suivant ces indications nous a fourni un produit qui, analysé par une méthode que nous exposons ultérieurement, répondait à la composition suivante :

Ester formylacétique sodé.....	50 0/0
— acétylacétique sodé.....	30 0/0
Formiate de sodium.....	20 0/0

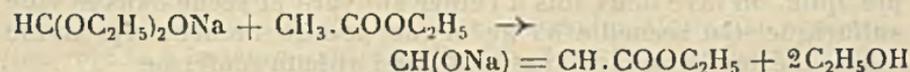
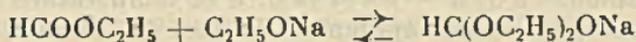
Il est impossible d'enrichir la matière première en ester formylacétique par purification physique, les traitements à l'alcool absolu dans lequel l'ester formylacétique sodé est insoluble, étant très laborieux et détruisant une grande partie du dérivé sodé. Les résultats obtenus sont très médiocres.

Il y a intérêt à substituer au sodium l'éthylate de sodium dont l'action destructive sur l'ester formique est moins rapide.

Les condensations en présence d'éthylate de sodium en milieu alcoolique ayant donné de très mauvais rendements en ester formylacétique sodé, il importe d'éviter tout excès d'alcool au cours de la préparation de l'éthylate de sodium.

Au cours de nos essais relatifs à l'action de l'éthylate de sodium, exempt d'alcool, en milieu étheré anhydre, sur le formiate d'éthyle, nous avons observé la formation lente, à côté du formiate de sodium, d'un précipité volumineux qui ne peut être séparé du milieu de la réaction sans décomposition avec formation, soit de formiate de sodium, soit d'éthylate de sodium. En ajoutant de l'acétate d'éthyle à la suspension étherée de ce précipité, on obtient un mélange renfermant toujours une proportion importante d'ester formylacétique sodé.

Nous sommes de ce fait amené à admettre que ce solide est de l'orthoformiate d'éthyle sodé $\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ONa}$, sans avoir d'ailleurs pu faire aucune détermination analytique en raison même de l'instabilité du produit :



C'est à cause de son instabilité et de sa faible vitesse de formation, inférieure à la vitesse de condensation de l'ester acétique sur

lui-même, que nous avons toujours constaté la formation d'ester acétylacétique sodé à côté d'ester formylacétique sodé. Il ne faut pas songer à rendre plus complète la formation de l'orthoforme en augmentant la proportion de l'ester formique par rapport à l'éthylate de sodium; en fait, on hâte la décomposition de ce dernier avec formation de formiate de sodium.

Nous exposons ci-après celles de nos recherches qui nous ont donné les meilleurs résultats pour la condensation des esters formique et acétique. Nous spécifions tout d'abord qu'il est essentiel de ne mettre en œuvre que des matières premières aussi pures que possible. En particulier, il est indispensable d'éviter toute trace d'eau.

L'ester acétique employé est le produit pur du commerce, redistillé sur du chlorure de calcium fondu. L'ester formique est préparé par estérification directe de l'acide formique.

Ester formylacétique sodé.

On prépare de l'éthylate de sodium exempt d'alcool au sein de l'éther absolu, en opérant, par exemple, sur les quantités suivantes :

Sodium.....	11,5 g. (1/2 at.)
Alcool absolu.....	23 g. (1/2 mol.)
Ether absolu.....	200 cm ³

On commence par pulvériser le sodium en présence de toluène suivant la technique connue. Le sodium est alors lavé par décantation, à l'éther absolu, et l'on ajoute finalement l'alcool, par petites portions.

L'éthylate de sodium formé, on refroidit à -17° par un mélange réfrigérant de glace et de sel et on introduit par petites portions en agitant à la main :

Ester formique refroidi à -15° 44 g. (1/2 mol. + 20 0/0)

La durée de l'addition est de 1/2 h. On abandonne ensuite 3 h. à -15° et on observe la formation lente d'un précipité qui occupe tout le volume de l'éther.

On ajoute enfin par petites portions, en agitant énergiquement après chaque addition :

Ester acétique refroidi à -15° 44 g. (1/2 mol.)

et on abandonne 3 h. à -15° et 12 h. à la température ordinaire. A ce moment, on essore rapidement à l'abri de l'humidité le solide précipité, on lave deux fois à l'éther anhydre et sèche dans le vide sulfurique. On recueille 55 gr. d'une poudre blanche très avide d'eau. L'ester formylacétique brut ainsi obtenu renferme :

Ester formylacétique sodé.....	63 0/0
— acétylacétique sodé.....	23 0/0
Formiate de sodium.....	12 0/0

*Décomposition de l'ester formylacétique sodé
par les acides.*

Nous avons cherché à libérer l'ester formylacétique à partir de son dérivé sodé par les acides à basse température, en présence d'éther. Nous avons employé, à différentes concentrations, les acides acétique, sulfurique et chlorhydrique.

On observe dans tous les cas la formation de l'ester formylacétique par la coloration rouge cerise qu'il donne avec le perchlorure de fer. Cette formation est passagère car l'ester formylacétique se transforme rapidement en ester formylglutaconique qui donne avec le perchlorure de fer une coloration bleu violet. De sorte que le produit recueilli finalement est l'ester formylglutaconique (voir *Partie bibliographique*).

Cette transformation est plus rapide en présence qu'en l'absence de perchlorure de fer et sa durée n'est jamais supérieure à 5-6 minutes. En prolongeant l'action des acides et en travaillant à température plus élevée, on obtient l'ester trimésique fondant à 133°.

La condensation de l'ester formylacétique sur lui-même avec formation d'ester formylglutaconique a lieu aussi lorsqu'on fait passer un courant d'acide chlorhydrique sec dans l'ester formylacétique sodé recouvert d'éther anhydre.

Quelles que soient les conditions dans lesquelles nous soyons placé et malgré que nous ayons multiplié les essais, nous n'avons pu réussir en aucun cas à isoler l'ester formylacétique. Nous sommes néanmoins parvenu à en préparer une solution benzénique stable pendant 2 h. Ce fait intéressant n'a pas été signalé jusqu'à présent et nous croyons utile de décrire la technique à laquelle nous nous sommes arrêté.

On prépare une suspension refroidie à + 8° de :

Ester formylacétique sodé.....	10 g.
Benzène.....	20 cm ³

On ajoute 40 cm³ d'acide sulfurique à 25 0/0 refroidi à + 5°. On agite en maintenant une température comprise entre 8° et 10° et on décante rapidement. On extrait une deuxième fois la couche aqueuse de 10 cm³ de benzène, et on lave rapidement les solutions benzéniques réunies à l'eau. On sèche finalement sur sulfate de magnésium.

On suit la transformation de l'ester formylacétique au perchlorure de fer. La coloration obtenue sur une prise prélevée sur la solution benzénique au bout de 2 h. est encore rouge. A partir de ce moment, la coloration vire du rouge au bleu et au bout de 1/2 h., on n'observe que la coloration bleu violet caractéristique de l'ester formylglutaconique.

Nous avons cherché à isoler l'ester formylacétique par évaporation rapide à la température ordinaire, dans le vide, de la solution benzénique fraîchement obtenue. On obtient uniquement des cristaux d'ester formylglutaconique. Par ailleurs, comme nous l'avons déjà indiqué, ce dernier est lui-même instable. Des cristaux d'ester

formylglutaconique pur (F. 55°) se sont transformés totalement en ester diformylglutaconique (colorant en rouge le perchlorure de fer) en tube scellé à l'abri de l'humidité en 48 h. L'ester formylglutaconique moins pur se condense en ester diformylglutaconique en moins de 24 heures.

Dosage de l'ester formylacétique sodé brut.

En considérant le produit obtenu par la condensation des esters formique et acétique, en présence de sodium ou d'éthylate de sodium, comme un mélange de formiate de sodium et d'esters formylacétique et acétylacétique sodés, on peut imaginer une méthode analytique permettant de déterminer approximativement la proportion de ces 3 sels dans le mélange.

On effectue deux titrages acides successifs en présence de phénolphthaléine et d'héliantine : par différence, on calcule la proportion du formiate de sodium.

On attaque une nouvelle prise par un acide (p. ex. SO_4H_2), extrait à l'éther et évapore l'éther ; le résidu pesé est un mélange d'ester acétylacétique et d'ester formylacétique (sous forme d'ester formylglutaconique) ; on distille ce résidu dans le vide en arrêtant la distillation dès que tout l'ester acétylacétique a passé. On en déduit la proportion d'ester acétylacétique et, par différence avec le poids des deux esters, celle de l'ester formylacétique.

Cette méthode, malgré son imprécision, donne tout au moins des indications approximatives sur la composition du mélange. En vérité, les indications qu'elle fournit sont trop fortes pour ce qui concerne la proportion d'ester formylacétique dans le mélange.

Nous avons indiqué dans ce chapitre la composition moyenne en suivant, pour la condensation, la technique de Wislicenus et celle obtenue en suivant notre mode opératoire, opération qui nous conduit à un mélange plus riche en ester formylacétique sodé que celui obtenu suivant Wislicenus.

II. CONDENSATION DE L'ESTER FORMYLACÉTIQUE AVEC LE FORMALDÉHYDE.

Nous rappelons la parenté des esters β -cétoniques et de l'ester formylacétique. De là le grand intérêt que nous avons attaché à l'étude des condensations de cet ester avec les aldéhydes et particulièrement avec l'aldéhyde formique : nous pouvions, en particulier, escompter la formation, par addition, d'une série de dérivés méthylolés de l'ester formylacétique. L'ester formylacétique n'étant pas stable, nous avons utilisé comme matière première son dérivé sodé d'où on libère l'ester par les acides en présence de formaldéhyde, en employant comme agent de condensation, tantôt l'acétate de sodium, tantôt le carbonate de potassium. Cependant, il était à craindre que la vitesse de condensation de l'ester formylacétique sur lui-même ne fût plus grande que sa vitesse de condensation avec l'aldéhyde formique et ces craintes se sont révélées justifiées au cours de nos essais de condensation.

Au cours de l'étude expérimentale que nous exposons dans ce chapitre, nous n'avons pas pu établir la constitution des produits obtenus. Nous n'avons pu, en effet, en préparer les dérivés habituels et faute de temps nous n'avons pas entrepris leur étude en vue de l'obtention de dérivés purifiables.

En effet, la matière première contient de l'ester acétylacétique dont les produits de transformation accompagnent les produits de condensation de l'ester formylacétique. Les déterminations analytiques effectuées sur les mélanges ainsi obtenus n'ont évidemment qu'une signification relative.

Il est d'autre part impossible de séparer ces mélanges qui se présentent sous forme d'huiles visqueuses incristallisables et indistillables même sous vide poussé.

Nous exposons nos recherches en les groupant suivant la nature de l'agent de condensation employé et la proportion moléculaire de formol par rapport à l'ester formylacétique.

Condensations effectuées en présence d'acétate de sodium.

Condensation d'une molécule d'ester formylacétique avec deux molécules de formaldéhyde.

On libère l'ester formylacétique à l'aide d'acide acétique en quantité calculée, l'acétate de sodium formé servant d'agent de condensation.

On opère sur les quantités suivantes :

Ester formylacétique sodé...	25 g. (1 mol.) (1)
Acide acétique pur.....	11 g. (1 mol.)
Formol à 35,7 0/0 en vol.....	35,5 cm ³ (2 mol. + 20 0/0)

On mélange l'aldéhyde formique et l'acide acétique et refroidit à -10° . On ajoute, rapidement en 1-2 minutes, le dérivé sodé par portions de 10 g. en veillant à ce que la température ne dépasse pas 0° . On suit la réaction au perchlorure de fer, en maintenant toujours la température vers 0° . La coloration rouge qu'on observe au début s'affaiblit peu à peu et est à peine sensible au bout de 1 heure. On sature par le sulfate d'ammoniaque et extrait à deux reprises à l'éther. Les solutions étherées réunies sont lavées une fois avec une petite quantité d'une solution saturée de sulfate d'ammoniaque et séchées sur sulfate de magnésium. On évapore l'éther d'abord en chauffant, au bain d'eau à 40° , puis finalement dans le vide sulfurique.

Il reste un résidu, huile jaune très visqueuse (H₁) qui ne colore que très faiblement le perchlorure de fer en rose pâle et qui dégage une odeur de formol. Par ailleurs, la présence de formol dans l'huile est confirmée par la formation rapide de méthylène-aniline avec l'acétate d'aniline.

(1) Les nombres entre parenthèses indiquent les proportions moléculaires.

L'huile soumise à la distillation dans le vide se décompose complètement avec départ de formol. On ne note pas de palier de température et le distillat cristallise partiellement. On sépare, par purification, de l'ester trimésique.

Détermination analytique sur l'huile H₁. — Dosage de C et H. — s : 0,335 ; 0,307 ; 0,260 ; 0,255. CO₂ : 0,606 ; 0,567 ; 0,485 ; 0,480. H₂O : 0,214 ; 0,196 ; 0,175 ; 0,167. — Trouvé C : 49,34 ; 50,4 ; 50,87 ; 51,2. H : 7,15 ; 7,09 ; 7,47 ; 7,27

On voit que le 0/0 de C va en augmentant d'un essai de combustion à l'autre, probablement en raison de pertes de formaldéhyde.

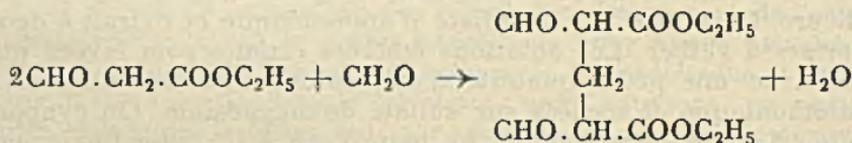
Poids moléculaire (cryoscopie dans l'acide acétique) : s : 1.074 ; CH₃COOH : 30.632 ; Δ : 0°.68. — Trouvé : M = 201.

Ces résultats ne nous permettent pas de fixer la constitution du produit. Celui-ci, comme nous l'avons vu, n'est pas pur et en plus perd du formol. Nous avons cherché à en préparer un dérivé en vue de sa purification, et c'est dans ce but que nous avons essayé l'action de la phénylhydrazine.

Action de la phénylhydrazine. — La phénylhydrazine, que ce soit en milieu alcoolique, étheré ou chloroformique, décompose l'huile H₁ avec formation d'un mélange mal défini. Le seul produit qu'on isole après purification est de la méthylène-phénylhydrazine C₆H₅NHN = CH₂. La présence de ce dérivé du formol, dans le mélange, indique que la phénylhydrazine décompose le produit avec formation, entre autres produits, de CH₂O.

Condensation d'une molécule d'ester formylacétique avec une demi-molécule de formaldéhyde.

Nous avons vu que la condensation d'une molécule d'ester formylacétique avec deux molécules de formol donne naissance à un produit perdant facilement CH₂O. Dès lors, il était intéressant de condenser l'ester formylacétique avec un défaut de formol dans le but d'obtenir l'ester méthylène-bis-formylacétique.



On opère sur les quantités suivantes en suivant la technique décrite pour l'essai précédent.

Ester formylacétique sodé.....	35 g. (1 mol.)
Acide acétique aqueux à 50 0/0....	31 g. (1 mol.)
Formol à 35 0/0 en vol.....	13 cm ³ (1/2 mol.)

On obtient finalement une huile visqueuse (H₂) ne donnant pas de coloration avec le perchlorure de fer, n'ayant pas l'odeur du

Néanmoins l'impossibilité de préparer des dérivés nous empêche de conclure.

Condensations effectuées en présence de carbonate de potassium.

Condensation d'une molécule d'ester formylacétique avec deux molécules de formaldéhyde.

On libère l'ester formylacétique par l'acide chlorhydrique en quantité calculée et on ajoute au mélange obtenu du carbonate de potassium comme agent de condensation.

On opère sur les quantités suivantes :

Ester formylacétique sodé.....	96 g. (1 mol.)
Acide chlorhydrique concentré..	66 g. (1 mol.)
Formol à 40 0/0 en vol.....	140 cm ³ (2 mol. + 20 0/0)
Solution de carbonate de potassium à 25 0/0	

On mélange l'acide chlorhydrique et le formol à froid et après refroidissement à -15° , on ajoute en une fois l'ester formylacétique sodé finement pulvérisé. La réaction est exothermique et immédiate, la température monte rapidement à -3° . On ajoute, sans attendre, la solution de carbonate de manière à avoir un excès de 2 g. de carbonate.

On suit la réaction au perchlorure de fer. Au bout de 40 minutes la solution ne donne plus de coloration. On extrait à l'éther, sèche la solution étherée sur sulfate de magnésium et chasse l'éther dans le vide. Le résidu huileux retient de l'eau. On le sature avec du sulfate d'ammonium pulvérisé et reprend à l'éther. On évapore l'éther après avoir séché sur P_2O_5 . Le résidu se présente sous forme d'une huile jaune très visqueuse (H_3).

Acétylation. — On mélange à la température ordinaire :

Huile H_3	15 g.
Chlorure d'acétyle.....	8 g.
Ether anhydre.....	20 cm ³

On observe immédiatement un dégagement d'acide chlorhydrique et on abandonne pendant trois jours à la température ordinaire. On verse alors la solution homogène sur un mélange de bicarbonate et de glace et extrait à l'éther. La solution étherée est lavée successivement au bicarbonate, à l'eau, à l'acide sulfurique dilué et à l'eau. On sèche sur sulfate de magnésium et évapore l'éther.

On recueille 15 g. d'une huile très visqueuse se décomposant complètement à la distillation sous vide sans donner de distillat avec palier de température.

Déterminations analytiques sur l'huile H_3 . — Dosage de C et H. — s : 0,249 et 0,2675 ; CO_2 : 0,459 et 0,499 ; H_2O : 0,160 et 0,169. — Trouvé C : 50,8 et 50,87 ; H : 7,11 et 7,02.

Poids moléculaire (cryoscopie dans l'acide acétique) : s : 0,532 ; CH_3CO_2H : 24,529 ; Δ : 0,31. — Trouvé : M = 291.

Ces résultats et l'absence de dérivés caractéristiques ne nous permettent pas de fixer la constitution de l'huile H_3 .

Condensation de l'ester formylacétique avec un grand excès de formaldéhyde.

Nous avons pensé augmenter, par l'emploi d'un excès de formol, la vitesse de condensation de l'ester formylacétique avec le formol jusqu'à ce qu'elle dépasse celle de l'ester formylacétique sur lui-même, de manière à obtenir un produit de condensation de l'ester formylacétique et non pas de l'ester formylglutaconique.

On opère sur les quantités suivantes en suivant le même mode opératoire que pour l'essai précédent.

Ester formylacétique sodé.....	90 g. (1 mol.)
Acide chlorhydrique concentré.....	63 g. (1 mol.)
Formol à 40 0/0 en vol.....	350 cm ³ (5 mol. + 20 0/0)
Solution de carbonate de potassium à 25 0/0.	

On recueille finalement une huile jaune, visqueuse, ne donnant pas de coloration avec le perchlorure de fer, et partiellement soluble dans l'eau.

On la sépare par l'eau en deux parties, l'une insoluble H_4 , l'autre soluble H_5 , dont aucune ne donne de coloration avec le perchlorure de fer. La partie soluble dégage une légère odeur de formol.

Déterminations analytiques sur l'huile H_4 . — Dosage de C et H : s : 0,273; CO_2 : 0,495; H_2O : 0,196. — *Trouvé :* C : 49,5; H : 7,98.

Poids moléculaire (cryoscopie dans l'acide acétique) : s : 0,584; CH_3CO_2H : 27,470; Δ : 0°,482. — *Trouvé :* M = 175.

Ces résultats ne nous permettent pas d'attribuer une formule de constitution à l'huile H_4 .

Déterminations analytiques sur l'huile H_5 . — Dosage de C et H : s : 0,301; 0,252; CO_2 : 0,533; 0,452; H_2O : 0,198; 0,166. — *Trouvé :* C : 48,1; 48,9; H : 7,3; 6,3.

Poids moléculaire (cryoscopie dans l'acide acétique) : s : 0,705 et 0,522; CH_3CO_2H : 34,689 et 26,009; Δ : 0°,325 et 0°,35. — *Trouvé :* M = 243 et 223.

Les résultats analytiques obtenus avec l'huile H_5 sont peu concordants. Nous expliquons ces différences par une décomposition du produit avec dégagement de formaldéhyde. Nous ne sommes pas en droit d'assigner une formule de constitution à l'huile H_5 . Nous pensons néanmoins qu'il pourrait s'agir d'ester dihydroxyméthyl-formylacétique, en raison, en particulier, de la solubilité du produit dans l'eau.

Calculé pour l'ester dihydroxyméthyl-formylacétique.

$CHO.C(CH_2OH)_2COOC_2H_5$; $C_7H_{12}O = 176$; C 0/0 47,7; H 0/0 6,82.

Conclusions. — Nous obtenons par condensation de l'ester formylacétique avec le formol, des dérivés méthylolés dérivant de

l'ester formylglutaconique. L'ester formylacétique s'est donc d'abord condensé sur lui-même et le produit formé s'est, lui, condensé à son tour avec l'aldéhyde formique.

Ce qui nous fait attribuer à nos corps résultant de ces condensations une formule bimoléculaire est le fait que, quelle que soit la proportion de formol employée, on aboutit à des produits ne donnant pas de coloration avec le perchlore de fer et, par conséquent, ne contenant plus d'hydrogène au carbone en α par rapport à la fonction aldéhyde. Or, il est impossible d'imaginer un produit de condensation simple d'une molécule de formol et de deux molécules d'ester formylacétique qui ne donne pas de coloration avec le perchlore de fer.

L'absence de dérivés de la fonction aldéhyde ne nous surprend pas. Nous verrons par la suite que dans tous les cas où une fonction CHO se trouve en β par rapport à un CH_2OH et que le carbone en α ne supporte plus d'hydrogène, les réactifs azotés sont sans action, à moins que leur action n'ait comme conséquence la décomposition de la molécule.

III. CONDENSATION DE L'ESTER FORMYLACÉTIQUE AVEC L'ACÉTALDÉHYDE.

Ester hydroxyéthyl-formylglutaconique $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_6$.

Les essais de condensation avec l'acétaldéhyde ont été inspirés par les mêmes raisons que celles qui nous ont guidé au cours de nos recherches avec l'aldéhyde formique. Aussi avons-nous suivi un mode opératoire analogue : libération de l'ester formylacétique, *en présence d'acétaldéhyde*, à partir de son dérivé sodé en employant le carbonate de potassium comme agent de condensation.

On opère sur les quantités suivantes :

Ester formylacétique sodé.....	35 g. (1 mol.)
Acide chlorhydrique concentré.....	25 g. (1 mol.)
Acétaldéhyde fraîchement distillé....	35 g. (excès)
Eau.....	90 g.
Solution de carbonate de potassium à 25 0/0.	

On prépare une solution aqueuse d'acétaldéhyde à froid et on ajoute l'acide chlorhydrique. On refroidit à -15° et ajoute en une fois le dérivé sodé finement pulvérisé. La réaction est accompagnée d'un dégagement de chaleur et la température monte à -7° . On ajoute, sans attendre, la solution de carbonate de manière à avoir un excès de 2 g. de carbonate après neutralisation de l'excès d'acide chlorhydrique. On suit la réaction au perchlore de fer. De rouge la coloration passe au bout d'un quart d'heure, au rose et disparaît complètement au bout de 2 heures.

Pendant toute la durée de la réaction, on agite mécaniquement. On extrait l'émulsion à l'éther et la couche éthérée décantée est lavée à l'eau, séchée sur sulfate de magnésium et évaporée dans le vide à la température ordinaire. On recueille 17 g. d'une huile jaune (H_6), visqueuse, à odeur intense de paraldéhyde. Elle ne

donne pas de coloration avec le perchlorure de fer et donne la réaction positive de la double liaison avec l'eau de brome.

Il est impossible de distiller cette huile même sous vide très poussé. On observe dans tous les cas une décomposition abondante accompagnée de résinification sans aucun palier de température à la distillation.

Action du chlorure d'acétyle en présence de pyridine.

Acétate de l'ester hydroxyéthyl-formylglutaconique $C_{14}H_{20}O_7$.

On ajoute à une solution refroidie à 0° de 50 g. de l'huile H_6 dans 100 g. de pyridine distillée sur la potasse, 35 g. de chlorure d'acétyle par petites portions. Il se précipite du chlorhydrate de pyridine et la masse prend une coloration rouge.

On abandonne 7 heures à la température ordinaire et ensuite verse le produit de la réaction dans un mélange d'acide sulfurique et de glace, puis on extrait à l'éther.

On recueille après élimination de l'éther et de la paraldéhyde dans le vide à 50°, 21 g. d'une huile très visqueuse qui ne colore pas le perchlorure de fer et qui donne avec l'eau de brome la réaction de la double liaison.

On distille 20 g. de cette huile sous vide et recueille quatre fractions :

1° 83°/0,3 mm. — 110°/0,5 mm.....	1 g.
2° 110°/0,5 mm. — 154°/0,7 mm.....	3 g.
3° 154°-160-164°/0,7 mm. — 171/0,5 mm.....	8 g.
4° 171-183°/0,5 mm. — 190°/3,0 mm. (dec).....	4 g.
Résidu et pertes.....	4 g.
	20 g.

On redistille la troisième fraction (7 g.) sous 0,7 mm. et on recueille trois fractions :

1° Jusqu'à 160°.....	1,5 g.
2° 160-163°.....	4 g.
3° 163-167°.....	0,8 g.
Résidu et pertes.....	0,7 g.
	7,0 g.

La fraction 2 est une huile incolore qui ne colore pas le perchlorure de fer et décolore l'eau de brome.

Déterminations analytiques sur la fraction 2 (Eb_{0,7}: 160-163°). — Dosage de C et H : s : 0,307 ; 0,2615 ; CO₂ : 0,631 ; 0,5345 ; H₂O : 0,192 ; 0,168. — Trouvé : C : 56,06 et 55,74 ; H : 6,98 et 7,11.

Poids moléculaire (cryoscopie dans l'acide acétique) : s : 0,442 et 0,468 ; acide acétique : 15,964 et 24,262 ; Δ : 0,37 et 0,26. — Trouvé : M = 292 et 300.

Calculé pour l'acétate de l'ester hydroxyéthyl-formylglutaconique : C₁₄H₂₀O₇ = 300 ; C : 56,00 ; H : 6,67.

La condensation de l'ester formylacétique avec l'acétaldéhyde effectuée dans les conditions expérimentales que nous venons d'ex-

poser conduit donc à l'ester hydroxyéthyl-formylglutaconique et non pas à l'ester hydroxyéthyl-formylacétique.

Il est vraisemblable que la vitesse de condensation, de l'ester formylacétique sur lui-même avec formation d'ester formylglutaconique est plus grande que celle de la condensation de l'ester formylacétique avec l'acétaldéhyde. Dans ces conditions c'est l'ester formylglutaconique qui se condense avec l'acétaldéhyde avec formation du produit normal d'addition : l'ester hydroxyéthyl-formylglutaconique. La deuxième phase de la réaction, c'est-à-dire la condensation de l'ester formylglutaconique avec l'aldéhyde acétique doit se faire avec une très grande vitesse, car nous n'avons pas remarqué la coloration bleue au perchlorure de fer, caractéristique de l'ester formylé. Ceci ne nous surprend pas. Nous avons déjà signalé sa grande réactivité, mise en évidence par le fait qu'il se condense sur lui-même en absence de tout agent de condensation pour donner de l'ester diformylglutaconique.

Action des réactifs azotés de la fonction aldéhyde sur l'acétate.

L'hydrate d'hydrazine est sans action à froid. A chaud il résinifie le produit.

La phénylhydrazine à froid est aussi sans action. Par contre, à chaud, il y a coupure du radical acétyle avec formation d'acétyl-phénylhydrazide (F. 125°).

Comme pour les produits de condensation de l'ester formylacétique avec le formol, il n'a pas été possible d'isoler les dérivés azotés définis de la fonction CHO.

Action de l'acide chlorhydrique à chaud sur l'acétate.

L'acide chlorhydrique à 50 0/0 à l'ébullition décompose l'acétate avec dégagement de CO₂ et résinification. Par traitement alcoolique de la résine, on recueille des traces d'un solide acide.

(Laboratoire de Recherches de Chimie organique P. C. B. de la Sorbonne.)

N° 11. — Condensation de l'ester phénylformylacétique avec le formaldéhyde; par H. GAULT et M. COGAN.

(20.5.40.)

Au contraire de l'ester formylacétique qui, en raison de son instabilité se condense, au moment même de sa formation, avec production d'ester formylglutaconique (1), l'ester formylphénylacétique est parfaitement stable et nous exposons dans ce mémoire les résultats que nous avons obtenus en le condensant avec l'aldéhyde formique.

(1) M. COGAN, *Bull. Soc. Chim.*, 1941, 8, 125.

Cette condensation conduit à l'ester hydroxyméthyl-formylphénylacétique, c'est-à-dire à l'ester *formyltropique* dont nous avons étudié le comportement chimique. Parmi ses produits de transformation, l'un présente un intérêt tout particulier, c'est l'*acide tropique* qui se forme par hydrolyse directe de cet ester. Le rendement à partir de l'ester phénylformylacétique est de 50 à 60 0/0, de telle sorte que le rendement sur l'ester phénylacétique s'établit aux environs de 45 à 50 0/0. Ce mode d'obtention peut donc constituer un véritable procédé de préparation de l'acide tropique et, d'autre part, être vraisemblablement étendu aussi à la synthèse des acides tropiques substitués dans le noyau.

I. — ESTER PHÉNYL-FORMYLACÉTIQUE.

L'ester phénylformylacétique a été préparé, suivant Wislicenus, par condensation des esters formique et phénylacétique en présence soit de sodium, soit, par modification de la méthode initiale, d'éthylate de sodium de préférence exempt d'alcool. L'emploi du sodium favorise en effet la formation de produits de condensation supérieurs indistillables et le rendement diminue de ce fait.

Il faut éviter de distiller de trop grandes quantités d'ester phénylformylacétique à la fois. Si l'on n'observe pas cette précaution, il se forme une quantité notable de résines.

Dans le mode opératoire que nous décrivons plus loin, nous opérons sur des quantités telles que la distillation du produit final s'effectue dans les conditions les meilleures.

Mode opératoire. — On prépare de l'éthylate de sodium exempt d'alcool en milieu étheré anhydre, suivant la technique connue, à partir des quantités suivantes :

Sodium en poudre.....	11,5 g. (1/2 at.)
Alcool absolu.....	23 g. (1/2 mol.)
Ether anhydre.....	100 cm ³

On refroidit à — 15° et on fait couler un mélange de

Formiate d'éthyle.....	44 g. (1/2 mol. + 20 0/0).
Phénylacétate d'éthyle...	82 g. (1/2 mol.)
Ether anhydre.....	100 cm ³

par petites portions de 20 cm³ en agitant après chaque addition. Toute la solution étherée est ajoutée en l'espace d'une demi-heure.

On ne peut pas éviter, pendant la condensation, une légère décomposition de l'éther formique par l'éthylate de sodium. Elle est d'autant plus faible que la température est plus basse.

On observe au bout de 20 minutes une entrée presque totale en solution de l'éthylate de sodium : c'est l'indice apparent de la fin de la réaction, le phénylformylacétate d'éthyle sodé étant soluble dans l'éther. Si l'on traite à ce moment le produit brut de la réaction, le rendement final en ester phénylformylacétique est de 75 0/0. Lorsqu'au contraire, on abandonne la solution à elle-même, à froid, pendant 2 à 3 heures, le rendement peut atteindre 90 0/0.

Dans quelques-uns de nos essais, nous avons abandonné la

solution étherée de l'ester phénylformylacétique sodé pendant 24 à 48 heures, à la température ordinaire. Nous avons noté une diminution notable du rendement en ester phénylformylacétique en même temps qu'il se précipite le dérivé sodé d'un produit de polymérisation de cet ester.

Un premier mode de traitement consiste à extraire le dérivé sodé de sa solution étherée par l'eau glacée. Après décantation, on acidifie la couche aqueuse avec de l'acide sulfurique à 10 0/0 glacé, extrait à l'éther, lave la couche étherée à l'eau, sèche sur sulfate de magnésium, chasse l'éther et distille dans le vide. Cette méthode permettant de séparer l'ester phénylformylacétique de l'ester phénylacétique, la distillation finale ne comporte que très peu de produit de tête. On obtient ainsi des résultats satisfaisants à condition d'opérer très vite, ce qui n'est pas toujours facile à cause des émulsions qui se forment au cours de l'extraction étherée. Si l'on opère moins rapidement, on risque la formation de produits de condensation supérieurs qui diminuent le rendement.

Un deuxième mode de traitement consiste à décomposer directement à 0° la solution étherée du dérivé sodé par l'acide sulfurique à 10 0/0. On décante, lave la solution étherée à l'eau, sèche, chasse l'éther et fractionne dans le vide. On obtient ainsi un produit moins pur que le précédent parce qu'il renferme de petites quantités de phénylacétate d'éthyle.

On emploiera donc le premier mode de séparation quand on cherchera à obtenir un ester chimiquement pur au détriment du rendement. L'ester phénylformylacétique employé pour nos essais passait à la distillation à 139-140°/16 mm. Il est coloré par le perchlorure de fer en milieu alcoolique en bleu violet et est entièrement soluble dans la soude diluée.

II. — DESCRIPTION D'UNE CONDENSATION DE L'ESTER PHÉNYLFORMYLACÉTIQUE AVEC LE FORMOL.

On opère sur les quantités suivantes :

Ester phénylformylacétique.....	100 g.
Formol à 35 0/0 en vol.	120 g.
Carbonate de potassium en solution dans 5 g. d'eau....	3 g.

On ajoute à l'ester phénylformylacétique la solution de carbonate en une fois, puis, en agitant, le formol, après avoir refroidi à 10°.

Il se produit un échauffement notable et au bout de 10 minutes la température atteint 35°. On la ramène à 10° en refroidissant et continue à agiter pendant 1 heure. A ce moment, une prise d'essai n'est plus colorée par le perchlorure de fer en milieu alcoolique, ce qui indique la fin de la réaction.

On extrait à l'éther le produit hétérogène de la réaction, lave à plusieurs reprises à l'eau pour éliminer le formol, sèche sur sulfate de magnésium et chasse l'éther à la température ordinaire dans le vide.

Le liquide sirupeux résiduaire est incolore et laisse percevoir une légère odeur de formaldéhyde. Il n'est pas immédiatement coloré

par le perchlorure de fer, cependant il se développe une coloration gris bleutée au bout d'une heure, en milieu alcoolique, en présence de perchlorure de fer.

Le liquide ne tarde pas à cristalliser après élimination des dernières traces d'éther dans le vide sulfurique. La cristallisation, à cause de la grande viscosité du milieu, est lente et demande, pour être à peu près complète, de 2 à 3 jours.

Il n'est pas possible de recristalliser le solide obtenu. Il n'est pas stable à la chaleur et se décompose partiellement, même en présence des solvants, avec départ de formaldéhyde. De plus, très soluble dans les solvants organiques habituels, on ne peut plus l'obtenir cristallisé qu'après départ complet du solvant.

Par suite de son instabilité à la chaleur, il est indistillable dans le vide.

On le purifie grossièrement par trituration avec de l'éther froid et essorage. On sèche finalement dans le vide sulfurique.

Déterminations analytiques. — Dosage de C et H : subst. : 0,405 et 0,230; CO_2 : 0,937 et 0,5275; H_2O : 0,2255 et 0,1235. — Trouvé : C, 63,8 et 62,6; H; 6,2 et 6,22.

Poids moléculaire (cryoscopie dans l'acide acétique). — Subst. : 0,419; $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$: 20,143; Δ 0°35. — Trouvé : $M = 230$. — Calculé pour $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4 = 222$; C, 64,8; H, 6,31.

Ces résultats analytiques sont loin d'être satisfaisants, mais il n'est pourtant pas possible de douter de la composition du produit obtenu en raison des résultats de l'étude chimique à laquelle nous l'avons soumis : c'est, comme nous le verrons plus loin, de l'ester formyltropic.

Le manque de concordance de nos déterminations analytiques avec la théorie doit être attribuée aux impuretés du produit qui n'a subi qu'une purification grossière.

Nous avons recherché une première purification en éliminant les traces d'eau que le produit pourrait contenir par séchage de l'ester formyltropic brut sur P_2O_5 :

On dissout 2 g. d'ester formyltropic dans 40 cm^3 d'éther anhydre. On introduit la solution éthérée dans une fiole à filtration dont la tubulure latérale est reliée à un tube à chlorure de calcium et le goulot surmonté d'un tube en caoutchouc large de 2 cm. communiquant à son autre extrémité avec un ballon contenant P_2O_5 .

On refroidit à -15° et ajoute par petites portions P_2O_5 jusqu'à ce que le liquide surnageant reste clair. On décante rapidement et on laisse revenir à la température ordinaire. On précipite l'ester formyltropic à l'état huileux par de l'éther de pétrole léger. L'huile cristallise partiellement, on essore et sèche dans le vide sulfurique. Des déterminations analytiques n'indiquent pas de changement dans la composition de l'ester formyltropic brut.

Une deuxième impureté peut être le formaldéhyde dont la présence abaisserait en effet le 0/0 de C. Nous avons réellement constaté dans une opération la présence dans l'ester formyltropic de trioxyméthylène provenant certainement d'une polymérisation du formaldéhyde retenu.

Rendement. — A partir de 100 g. d'ester phénylformylacétique, nous avons obtenu 110 g. d'ester formyltropique brut. La fixation de formaldéhyde a été totale à raison de une molécule de formaldéhyde pour une molécule d'ester phénylformylacétique.

III. — DÉRIVÉS DE L'ESTER FORMYLTROPIQUE.

L'ester formyltropique contient une fonction alcool, une fonction aldéhyde et une fonction ester. Nous exposons ci-après nos essais de caractérisation de ces trois fonctions.

A. — Fonction alcool.

Action du chlorure d'acétyle. — On ajoute 16 g. de chlorure d'acétyle à 35 g. d'ester formyltropique brut. Une réaction a lieu immédiatement avec dégagement de HCl. L'ester formyltropique entre peu à peu en solution. On attend 12 heures et on verse le produit de la réaction sur un mélange de bicarbonate de sodium et de glace. On extrait à l'éther, lave la solution étherée avec une solution de bicarbonate de potassium, à l'eau, à l'acide sulfurique dilué, puis à l'eau. La solution étherée séchée sur sulfate de magnésium est évaporée et il reste un résidu visqueux de 36 g. renfermant du chlore décelable à la toile de cuivre.

On distille 32 g. de ce résidu dans le vide et on recueille cinq fractions :

1° 33/23-110°/19 mm.....	1 g.
2° 110-115-170°/19 mm.....	3 g.
3° 170/19-180°/16 mm.....	2 g.
4° 180/16-188-191-195°/15 mm.....	16 g.
5° 195/15-205°/19 mm. (dec.).....	6 g.
Résidu et pertes.....	4 g.
	<hr/>
	32 g.

Les fractions 1, 2 et 3 sont colorées en bleu violet par le perchlorure de fer en milieu alcoolique. Ces fractions renferment donc de l'ester phénylformylacétique provenant d'une décomposition de l'ester formyltropique. Les fractions 4 et 5 ne sont colorées par le perchlorure de fer que très faiblement : elles ne renferment donc que de petites quantités d'ester phénylformylacétique.

On redistille, sous 15 mm., 15 g. de la fraction 4 et on recueille 4 fractions nouvelles :

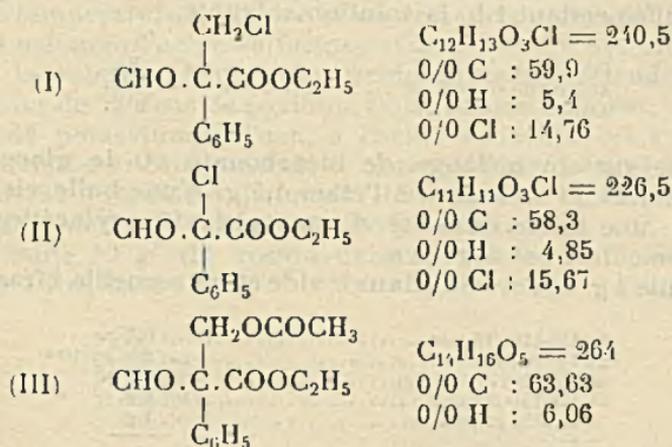
1° 100-183°.....	0,5 g.
2° 183-189°.....	1 g.
3° 189-190-191,5-192°.....	10 g.
4° 192,5-195°.....	3 g.
Résidu et pertes.....	0,5 g.
	<hr/>
	15 g.

Les fractions 2, 3 et 4 ne sont pas colorées par le perchlorure de fer, mais toutes contiennent du chlore.

Déterminations analytiques (Fraction 3°). — Dosage de C et H. — Subst. : 0,238 g. ; CO₂ : 0,5535 g. ; H₂O : 0,122 g. — Trouvé : C, 63,4 ; H : 5,6.

Dosage de chlore. — Subst. : 0,478 g.; ClAg : 0,090 g. — *Trouvé* : Cl, 4,6.

Poids moléculaire (cryoscopie dans l'acide acétique). — Subst. : 0,599 g.; $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$: 21,613 g. Δ : 0°38; *Trouvé* : M = 276. — *Calculé* pour



Les résultats obtenus ne concordent ni avec le composé I ni avec le composé II. La fraction 3 est un mélange d'un dérivé chloré (I ou II) et d'un produit non halogéné, vraisemblablement l'acétate de l'ester formyltropique (III).

Depuis le temps où nous avons effectué ces recherches, des travaux de laboratoire encore inédits ont démontré la grande mobilité de l'hydroxyle alcoolique en β par rapport à un CO. Il suffit par exemple de mettre ces produits en présence d'acide chlorhydrique aqueux, à froid, pour qu'il y ait immédiatement estérification avec formation d'un dérivé halogéné, l'halogène remplaçant l'OH.

Nous avons analysé les gaz qui se dégagent par action du chlorure d'acétyle sur l'ester formyltropique. Ces gaz ne contiennent pas trace de formaldéhyde et sont composés uniquement d'HCl.

La quantité d'HCl dégagée au cours de cette réaction est inférieure à la quantité théorique de 1 molécule d'HCl par molécule d'ester formyltropique. Une partie de l'acide chlorhydrique a donc été engagée dans une réaction secondaire : vraisemblablement estérification de l'ester formyltropique avec formation du dérivé chloré obtenu. L'absence de formaldéhyde dans le produit de la réaction prouve qu'il n'y a pas eu décomposition de l'ester formyltropique avec formation d'ester phénylformylacétique, et par conséquent le produit chloré dérive de l'ester formyltropique. Il correspond vraisemblablement à la formule I. Compte tenu de la proportion du chlore dans le mélange on peut évaluer à environ 30 0/0 la proportion du dérivé chloré I dans la fraction 3.

Action du bicarbonate de potassium. — Nous avons cherché à provoquer la saponification ménagée (fonction Cl) de la fraction 3 par l'action du bicarbonate de potassium en solution aqueuse. Il se forme du chlorure de potassium mais l'ester formyltropique formé se décompose dans les conditions suivies en ester phénylformylacétique et formaldéhyde.

Action de l'acétate de sodium. — Nous avons fait réagir l'acétate de sodium sur la fraction 3 dans le but de transformer le dérivé chloré, par double décomposition, en acétate.

On chauffe pendant 1 h. la solution suivante :

Fraction 3.....	5 g.
Acétate de sodium sec.....	3 g.
Acide acétique.....	20 g.

On verse sur un mélange de bicarbonate et de glace après refroidissement, et on extrait à l'éther 4,5 g. d'une huile visqueuse contenant une faible quantité d'ester phénylformylacétique. La réaction du chlore est négative.

On distille 4 g. de ce résidu dans le vide et on recueille 4 fractions :

1° 110-146°/15 mm.....	0,7 g.
2° 146-160°/15 mm.....	qq. gouttes
3° 160/15-178°/14 mm.....	0,3 g.
4° 178-194°/14 mm.....	2 g.
Résidu et pertes.....	1 g.
	4 g.

La fraction 4 contient encore des traces d'ester phénylformylacétique. 2 g. de cette fraction sont redistillés sous 15 mm. et l'on recueille 1, 2 g. de produit E₁₅ 190-192.

Déterminations analytiques. — Dosage de C et H. — Subst. : 0,188 et 0,241; CO₂ : 0,449 et 0,582; H₂O : 0,100 et 0,127. — Trouvé : C : 65,15 et 65,85; H : 5,9 et 5,85.

Poids moléculaire (cryoscopie dans l'acide acétique). — Subst. : 0,192; CH₃COOH : 15,638; Δ : 0°20. — Trouvé : M = 240. — Calculé pour l'acétate de l'ester formyltropicque : C₁₄H₁₆O₃ : 264; C : 63,63; H : 6,06.

Il ne semble donc pas que le produit analysé soit constitué par le dérivé acétylé cherché

Par action du chlorure d'acétyle sur l'ester formyltropicque, il se forme un mélange dont un des constituants est probablement C₁₂H₁₃O₃Cl et l'autre de l'acétate de l'ester formyltropicque. La présence de ce dernier dérivé n'est pas douteuse car il se forme, comme nous allons le voir, par action du chlorure d'acétyle pur en présence de pyridine. Les essais de fractionnement en vue de la séparation des deux constituants du mélange n'ont pas donné de résultats satisfaisants, à cause probablement des points d'ébullition trop voisins.

Action du chlorure d'acétyle en présence de pyridine. — Ester acétyl-formyltropicque C₁₄H₁₆O₃.

Nous avons opéré en présence de pyridine pour entraver la réaction secondaire de formation de dérivé chloré. L'acide chlorhydrique est neutralisé par la pyridine et, de ce fait, il n'y a plus possibilité de formation du dérivé chloré.

On opère sur les quantités suivantes :

Ester formyltropicque.....	10 g.
Chlorure d'acétyle.....	5 g.
Pyridine anhydre.....	80 g.

On dissout l'ester formyltropique dans la pyridine et refroidit à 0°. On ajoute le chlorure d'acétyle goutte à goutte en agitant. Le chlorhydrate de pyridine précipite instantanément. On abandonne 4 h. à la température ordinaire et on verse le produit de la réaction dans un mélange d'acide sulfurique et de glace. On extrait à l'éther et lave la solution étherée à l'acide sulfurique étendu jusqu'à disparition de l'odeur de pyridine puis, successivement, au bicarbonate de potassium, à l'eau, à l'acide sulfurique et à l'eau. On sèche sur sulfate de magnésium et chasse l'éther. Le résidu huileux (10 g. 5) est légèrement jaunâtre. La réaction de coloration au perchlore de fer et celle du chlore sont négatives.

On distille 10 g. du résidu dans le vide sous 25 mm. et on recueille 4 fractions :

1° 125-100°	0,3 g.
2° 160-180°	0,4 g.
3° 180-220°	0,2 g.
4° 220-235°	7 g.
Résidu et pertes	2,1 g.
	10 g.

La fraction 4 est redistillée sous 15 mm., on recueille 4 g. 5 d'une fraction passant à 212-213,5. Sous 0,5 mm. elle distille entièrement à 160°. Le distillat se prend en masse. On le recristallise dans l'eau où il est un peu plus soluble à chaud qu'à froid. Cristaux blancs solubles dans les solvants organiques habituels, insolubles dans l'éther de pétrole léger. F. 76°.

Déterminations analytiques. — *Dosage de C et H.* — Subst. : 0,248 et 0,216; CO₂ : 0,5785 et 0,5015; H₂O : 0,1245 et 0,1155. — *Trouvé* C : 63,62 et 63,3; H : 5,58 et 5,91.

Poids moléculaire (cryoscopie dans l'acide acétique). — Subst. : 0,418; CH₃CO₂H : 20,641; Δ : 0°29. — *Trouvé* : M = 272. — *Calculé* pour C₁₄H₁₀O₃ = 264; C : 63,63; H : 6,06.

Rendement. — Le rendement, par rapport à l'ester formyltropique est de 66 0/0 en acétate presque pur et 59 0/0 en acétate pur.

Action du chlorure de benzoyle en présence de pyridine. — On opère sur les quantités suivantes :

Ester formyltropique	23 g.
Chlorure de benzoyle	15 g.
Pyridine anhydre	100 g.

On dissout l'ester formyltropique dans la pyridine et refroidit à 0°. On ajoute en 10 minutes par petites portions le chlorure de benzoyle. Après un séjour de 48 h. à la température ordinaire, on verse le produit de la réaction dans de l'acide sulfurique à 10 0/0, à 0°. On extrait à deux reprises à l'éther, on lave successivement la solution étherée au bicarbonate de potassium, à l'eau, à l'acide dilué et finalement, après lavage à l'eau, on sèche sur sulfate de magnésium et évapore l'éther. Le résidu (20 g.), visqueux, est jaune brun. Il donne avec le perchlore de fer une coloration bleuâtre. On distille 11 g. de ce résidu dans le vide. Le vide initial

de 0,2 mm. passé, dès qu'on commence le chauffage, à 5,7 mm. On observe une très forte décomposition et on recueille 2 fractions :

1° 70/5,7-90/6,8-110/7,7-110*/5,7 mm.....	1 g.
2° 110/5,7-130/5 mm.....	3,5 g.
Résidu noir.....	2 g.
Pertes.....	2,5 g.
	11 g.

Les deux fractions donnent avec le perchlorure de fer une coloration bleu violet intense. On recueille à la distillation exclusivement de l'ester phénylformylacétique : on peut donc conclure que le chlorure de benzoyle a été sans action sur l'ester formyl-tropique qui, à la distillation, s'est décomposé en ester phényl-formylacétique.

Action de l'isocyanate de phényle. — On opère sur les quantités suivantes :

Ester formyltropique en solution dans 1 cm ³ d'éther anhydre.....	1 g.
Isocyanate de phényle.....	0,7 g.

On mélange à la température ordinaire et on constate, au bout de quelques jours, la formation d'une petite quantité de diphénylurée. On chauffe pendant 6 h. à reflux. Aucun précipité ne s'étant formé, on chasse l'éther et continue le chauffage au bain-marie. Il se dégage abondamment de l'aldéhyde formique et le résidu donne avec le perchlorure de fer une coloration bleue.

L'isocyanate de phényle est resté sans action sur l'ester formyl-tropique qui s'est décomposé à chaud avec départ de CH₂O.

Action de l'acide chlorhydrique gazeux. — Nous avons obtenu un dérivé chloré par action du chlorure d'acétyle sur l'ester formyl-tropique en l'absence de pyridine et nous avons attribué sa formation à l'action chlorhydrique au cours de l'acétylation. Nous avons effectué un essai d'action directe de l'acide chlorhydrique dans le but de vérifier cette hypothèse.

On fait barboter pendant 6 h. un courant d'acide chlorhydrique sec dans la solution, refroidie, de l'ester formyltropique dans l'éther anhydre.

Ester formyltropique	5 g.
Ether anhydre	10 cm ³

On neutralise par un mélange de bicarbonate et de glace et on extrait à l'éther. Par évaporation de l'éther, on recueille 4,5 g. d'une huile brune contenant du chlore. On distille 4 g. dans le vide. On observe, dès le début du chauffage, une décomposition et la décomposition terminée, on recueille 3 fractions :

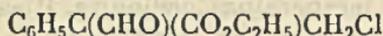
1° 140-180*/18 mm.....	0,6 g.
2° 180-210*/18 mm.....	1,2 g.
3° 210/18-240/20 mm.....	1,2 g.
Résidu et pertes.....	1 g.

Les trois fractions donnent une forte coloration avec le perchlore de fer, et, à la toile de cuivre, les deux dernières décèlent une forte proportion, la première une faible proportion, de chlore.

Le produit, mélange de dérivé chloré et de produits de décomposition de l'ester formyltropicque, n'a pas été analysé mais nous avons recherché s'il avait gardé son groupement CH_2OH (sous forme de CH_2Cl) :

On dissout quelques gouttes de la fraction 2 dans $1/2 \text{ cm}^3$ d'acide sulfurique *concentré* froid. En diluant par l'eau, il se précipite une huile qu'on extrait à l'éther. Elle ne contient plus de chlore et se décompose à chaud avec dégagement de formol et formation d'ester phénylformylacétique.

L'action de l'acide chlorhydrique sur l'éther formyltropicque n'est donc pas totale. Il se forme un dérivé chloré :



et une partie de l'ester initial n'entre pas en réaction. Cette fraction se décompose à la distillation et le dérivé chloré, par hydrolyse à l'aide d'acide sulfurique, régénère l'ester formyltropicque qui, à chaud, dégage du formaldéhyde.

B. — Fonction aldéhyde.

L'existence d'un groupement CHO est mise en évidence par les réactions suivantes : l'ester formyltropicque recoloré à froid la fuchsine décolorée et donne, à froid, un miroir d'argent avec le nitrate d'argent ammoniacal.

Nous avons cherché, vainement d'ailleurs, à déceler la présence d'une fonction aldéhyde par ses dérivés habituels.

1. — Action des réactifs azotés.

Phénylhydrazine. — On opère sur les quantités suivantes :

Ester formyltropicque en solution dans 1 cm^3	
d'alcool	1 g.
Phénylhydrazine	1 g.

On mélange à la température ordinaire et abandonne pendant 48 heures. Par évaporation à l'air, il se précipite une huile résiniée d'où on sépare des cristaux qui sont de la méthylène-phénylhydrazine. Il y a donc eu décomposition de l'ester formyltropicque avec départ de CH_2O qui s'est combiné à la phénylhydrazine.

Hydrate d'hydrazine. — On opère sur les quantités suivantes :

Ester formyltropicque en solution dans 2 cm^3	
d'alcool	4 g.
Hydrate d'hydrazine à 50 0/0	1 g.

On mélange à la température ordinaire. On observe un fort échauffement et il se sépare à la longue une pâte brune d'où il est

impossible de séparer un produit cristallisé. La pâte est colorée en bleu par le perchlorure de fer : l'ester formyltropique s'est donc décomposé avec formation d'ester phénylformylacétique.

p-Nitrophénylhydrazine. — On chauffe une solution alcoolique de *p*-nitrophénylhydrazine et d'ester formyltropique. Dans ce cas encore, on observe la décomposition de l'ester formyltropique avec formation d'ester phénylformylacétique.

Chlorhydrate de semicarbazide. — On opère sur les quantités suivantes :

Ester formyltropique en solution dans 1 cm ³ d'alcool.....	2 g.
Chlorhydrate de semicarbazide en solution aq. saturée.....	1 g.

On mélange à la température ordinaire. Il se précipite une huile qu'on émulsionne par agitation. Au bout de 24 heures, il y a prise en masse. On essore sur une assiette poreuse et enlève l'excès de chlorhydrate de semicarbazide en triturant avec de l'eau.

Le produit, poudre jaunâtre insoluble dans l'eau et les solvants organiques, ne contient pas de chlore et fond à 185° (déc.).

Déterminations analytiques. — *Dosage de C et H.* — Su bs., 0,390 g. CO₂ : 0,8155 g.; H₂O : 0,2252. — *Trouvé :* C : 57,02; H : 6,15. — *Dosage d'azote.* — *Trouvé :* N 12,01 et 12,87.

Un deuxième essai d'action du chlorhydrate de semicarbazide effectué dans les mêmes conditions et suivant le même traitement que plus haut nous a donné un produit pulvérulent à 24,92 0/0 d'azote.

Un troisième essai effectué sans que nous ayons changé nos conditions d'expérience nous fournit un produit à 7,69 0/0 d'azote.

On obtient donc, dans des conditions identiques, des mélanges plus ou moins azotés. Nous avons abandonné cette étude sans pouvoir attribuer une constitution aux corps obtenus et expliquer la cause des différences observées dans la composition centésimale.

Chlorhydrate d'hydroxylamine. — On opère sur les quantités suivantes :

Ester formyltropique en solution dans 1 cm ³ d'alcool.....	2 g.
Chlorhydrate d'hydroxylamine en solution aq. saturée.....	1 g.

On mélange à la température ordinaire. On observe un fort échauffement en même temps que le mélange, devenu homogène, dégage une odeur nette de formaldéhyde.

Quelques cristaux fondant à 198-200° (déc.) se déposent au bout de 3 semaines et le liquide séparé est coloré en bleu par le perchlorure de fer. L'ester formyltropique s'est donc, tout au moins partiellement, décomposé avec formation d'ester phénylformylacétique et d'aldéhyde formique. Il est vraisemblable que les cristaux séparés sont le trimère de la méthylène-oxime.

Ammoniac. — L'ammoniac, en milieu alcoolique, donne un dérivé azoté liquide, manifestement impropre aux déterminations analytiques. Il est indistillable même sous pression très réduite.

Conclusions. — Les réactifs azotés de la fonction CHO agissent sur l'ester formyltropique soit en le décomposant en ester phénylformylacétique et formaldéhyde, soit en donnant naissance à des composés solides azotés, mal définis. Dans tous les cas, la réaction est accompagnée de résinification plus ou moins profonde.

En ce qui concerne l'action de l'ammoniac, nous rappelons la grande mobilité du groupement CH_2OH en β par rapport à un CHO. Des recherches encore inédites ont montré qu'un tel groupement alcoolique est capable d'entrer en réaction facilement avec l'ammoniac, avec formation d'amines. Il est donc possible qu'une telle réaction ait eu lieu et que le mélange obtenu par action de l'ammoniac sur l'ester formyltropique soit un mélange de plusieurs amines.

2. — Action de l'orthoformiate d'éthyle.

Nous avons fait réagir l'orthoformiate d'éthyle sur l'ester formyltropique dans le but d'obtenir l'acétal de la fonction CHO.

On abandonne 8 jours à la température ordinaire la solution suivante :

Ester formyltropique	10 g.
Alcool à 96°	8 g.
Ester orthoformique	5 g.
HCl concentré	trace

On neutralise par une trace de potasse alcoolique et distille à la pression ordinaire le formiate d'éthyle formé. On arrête la distillation à 82°.

Le résidu est dissous dans l'éther et la solution étherée est lavée avec une solution de bicarbonate de potassium, à l'eau, à l'acide sulfurique dilué et à l'eau. On sèche sur sulfate de magnésium et chasse l'éther. Le résidu brun (11,8 g.) donne une très légère coloration bleue avec le perchlore de fer.

On distille 11 g. dans le vide et on recueille les 4 fractions suivantes :

1° 120-144°/22 mm.....	0,8 g.
2° 144-180°/22 mm.....	1 g.
3° 180-215°/22 mm.....	4,5 g.
4° 215/22-240°/38 mm. (déc.).....	1,8 g.
Résidu et pertes.....	2,9 g.
	<hr/>
	11 g.

La troisième fraction ne donne plus aucune coloration avec le perchlore de fer. On redistille 4 g. sous 20 mm. et recueille 4 fractions :

1° 163-174°.....	0,2 g.
2° 174-190°.....	0,3 g.
3° 190-195°.....	3 g.
4° 195-197°.....	2 gouttes
Résidu et pertes.....	0,5 g.
	<hr/>
	4 g.

La fraction 3 (E_b₂₀ 190-195°) est un liquide visqueux incolore d'odeur agréable.

Déterminations analytiques. — *Dosage de C et H.* — Subst., 0,292 et 0,299 g.; CO₂, 0,706 et 0,721; H₂O : 0,213 et 0,217. — *Trouvé :* C : 65,9 et 65,7; H : 18,01 et 8,06.

Poids moléculaire (cryoscopie dans l'acide acétique). — Subst.: 0,8275 g.; CH₂CO₂H : 23,99; Δ : 0,51. — *Trouvé :* M. = 264.

Calculé pour :

1. (C₁₁H₁₅O)₂CH.C(C₆H₅)(CH₂OH)CO₂C₂H₅(C₁₆H₂₂O₂ = 296) : C : 64,9; H : 8,1.
2. (C₁₁H₁₅O)₂CH.CH(C₆H₅)CO₂C₂H₅(C₁₅H₂₂O₂ = 266) : C : 67,6; H : 8,27.

Il n'est donc pas impossible que le produit analysé soit un mélange de 1 et 2, formé en majeure partie de 1. La présence de 2 dans le mélange s'explique par le peu de stabilité du groupement CH₂OH de l'ester formyltropique.

C. — Fonction ester.

1. *Action des acides.* — L'acide sulfurique concentré à froid ne modifie pas l'ester formyltropique à condition qu'on ne prolonge pas son action. Dans le cas contraire, il y a résinification.

L'acide chlorhydrique concentré à froid étherifie lentement l'ester formyltropique avec formation d'un dérivé chloré. L'ester formyltropique non entré en réaction est retrouvé mélangé à l'ester phénylformylacétique. L'acide chlorhydrique concentré à chaud résinifie complètement l'ester formyltropique et l'acide chlorhydrique dilué (10 et 20 0/0) le décompose lentement en ester phénylformylacétique sans donner de dérivé chloré.

2. *Action des bases.* — *Potasse à 10 0/0 à froid.* — On chauffe au bain-marie pendant 3 heures :

Ester formyltropique.....	5 g.
Lessive de potasse à 10 0/0.....	16 g.

On observe une entrée en solution presque totale. On acidifie après refroidissement et élimination des non saponifiés par l'éther, et obtient finalement un produit acide qu'on sépare par le benzène en acide tropique fondant à 117° et acide phénylacétique.

Potasse à 20 0/0 à froid. — On agite pendant 3 jours à la température ordinaire :

Ester formyltropique.....	5 g.
Lessive de potasse à 20 0/0.....	8 g.

A côté d'ester formyltropique en suspension, la solution renferme principalement de l'acide tropique et de faibles quantités d'acides atropique et phénylacétique.

Potasse à 50 0/0 à froid. — On opère sur les quantités suivantes :

Ester formyltropique.....	5 g.
Lessive de potasse à 50 0/0.....	4 g.

Le mélange donne lieu à un fort échauffement et la masse brunit. On agite à la température ordinaire pendant 48 heures, sépare par l'éther le produit non saponifié et probablement transformé, acidifie et extrait à l'éther. Par addition d'éther de pétrole léger, il se dépose de beaux cristaux acides donnant la réaction de la double liaison avec l'eau de brome et fondant à 106°.

Poids moléculaire (titrage à la soude). — Subst., 0,176 g.; NaOH N/5 1,0339 g.; 5,9 cm³ (virage). — *Trouvé* : M = 145.

Calculé pour l'acide atropique C₉H₉O₂ : M = 148.

Le mélange de l'acide obtenu avec l'acide atropique (F. 106°) fond à 106°. Nous sommes donc bien en présence d'acide atropique.

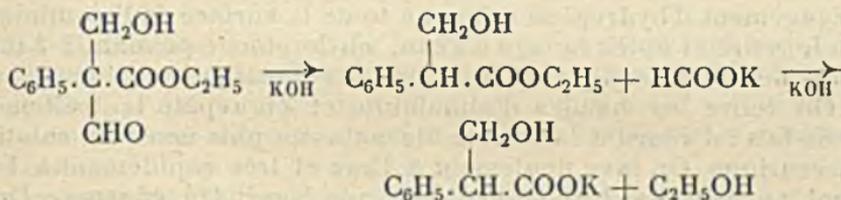
Baryte aqueuse à chaud. — On chauffe pendant 3 heures au bain-marie :

Ester formyltropique.....	5 g.
Baryte hydratée.....	6 g.
Eau.....	75 cm ³

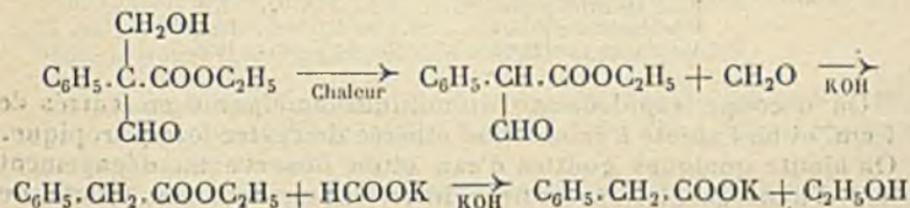
Après un séjour de 24 heures à la température ordinaire, on acidifie par l'acide chlorhydrique à 0°. On extrait à l'éther un mélange d'acides qu'on sépare par le benzène. On recueille principalement de l'acide tropique à côté de faibles quantités d'acides phénylacétique et atropique.

La formation des trois acides par actions des bases sur l'ester formyltropique repose sur trois réactions différentes :

1. Coupure acide de l'ester formyltropique par les bases avec formation de formiate de sodium et, après saponification, d'acide tropique.

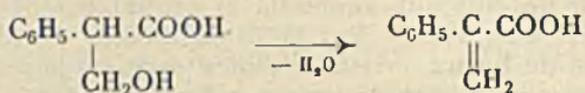


2. Décomposition par la chaleur de l'ester formyltropique en aldéhyde formique et ester phénylformylacétique, suivie de coupure acide et saponification. On obtient de l'acide phénylacétique.



3. Déshydratation de l'acide tropique en acide atropique sous l'action des bases à chaud ou par l'action prolongée des bases

concentrées à froid, cette déshydratation étant plus ou moins complète selon la durée du traitement.



La proportion de l'acide tropique dans le mélange des trois acides augmente à mesure que la température et la concentration de l'alcali (KOH) décroissent.

REMARQUE. — Au cours des réactions 1 et 2, il doit se former le sel alcalin de l'acide formique. Nous avons effectivement constaté la formation de formiate de potassium au cours de nos essais de saponification.

IV. — OXYDATION DE L'ESTER FORMYL TROPIQUE PAR LE PERMANGANATE DE POTASSIUM EN MILIEU NEUTRE.

On oxyde en milieu alcoolique avec une solution diluée à 2 0/0 de permanganate de potassium dans l'alcool. Quelles que soient les conditions suivies, on aboutit à l'acide benzoïque.

V. HYDROGÉNATION DE L'ESTER FORMYL TROPIQUE PAR L'ALUMINIUM AMALGAMÉ.

Préparation de l'aluminium amalgamé. — On découpe des feuilles d'aluminium de 1 mm. d'épaisseur, en bandes de 1 cm. de large et 10 cm. de longueur, lave à l'alcool pour dégraisser et plonge dans une lessive de potasse à 36° B., pour décaper. Quand le dégagement d'hydrogène s'étend à toute la surface de l'aluminium, on le retire et après lavage à l'eau, on le plonge pendant 2-3 min. dans une solution aqueuse à 0,5 0/0 de chlorure mercurique.

On retire les bandes d'aluminium et on répète le traitement trois fois : d'abord à la lessive de potasse puis avec la solution mercurique. On lave finalement à l'eau et très rapidement à l'alcool, au benzène et à l'éther de pétrole léger. On conserve l'aluminium sous l'éther de pétrole léger.

Ainsi préparé il décompose l'eau avec dégagement d'hydrogène.

Hydrogénation. — On opère sur les quantités suivantes :

Ester formyl tropique.....	5 g.
Ether ordinaire.....	50 cm ³
Aluminium amalgamé.....	10 g.

On découpe rapidement l'aluminium amalgamé en carrés de 1 cm. et on l'ajoute à la solution éthérée de l'ester formyl tropique. On ajoute quelques gouttes d'eau et on observe un dégagement lent d'hydrogène. Pour entretenir le dégagement, on ajoute de temps en temps quelques gouttes d'eau. L'opération est arrêtée au bout de 3 jours. On essore l'alumine que l'on épuise à l'éther. Le filtrat et l'éther d'épuisement sont séchés et évaporés après

mélange. Le résidu est visqueux et donne une légère coloration bleue avec le perchlorure de fer. On le saponifie à chaud par la potasse à 10 0/0. On recueille presque uniquement de l'acide tropique.

Il résulte de cet essai que l'ester formyltropique n'a pas été hydrogéné dans les conditions de notre expérience. L'acide tropique qu'on obtient après saponification est le produit normal de l'action des alcalis sur l'ester formyltropique.

VI. DÉRIVÉS DE L'ESTER ACÉTYLFORMYLTROPIQUE.

A. — *Fonction aldéhyde.*

L'acétate réduit à chaud, avec formation d'un miroir d'argent, le nitrate d'argent ammoniacal. Il précipite à chaud Cu_2O d'une solution alcaline de sulfate de cuivre et recoloré lentement la fuchsine décolorée.

1. *Action des réactifs azotés.* — La phénylhydrazine résinifie, à froid, partiellement, l'acétate de l'ester formyltropique et on ne recueille pas de dérivé cristallisé.

Le chlorhydrate de semicarbazide est sans action et on régénère l'acétate mis en œuvre.

2. *Action de l'alcool absolu en présence d'acide chlorhydrique gazeux.* — Acide phényl-2 diéthoxy-3.3 propionique.

On sature à froid une solution d'acétate de l'ester formyltropique dans l'alcool absolu.

On opère sur les quantités suivantes :

Acétate de l'ester formyltropique.....	5 g.
Alcool absolu.....	20 g.

On abandonne pendant 60 heures à la température ordinaire, neutralise par le bicarbonate de sodium et extrait à l'éther. On recueille par évaporation de l'éther 5 g. d'une huile visqueuse ne donnant aucune coloration avec le perchlorure de fer *et contenant du chlore.*

On saponifie l'huile en la chauffant pendant 2 heures avec une lessive de potasse à 10 0/0. On sépare après acidification de la solution alcaline un solide cristallisé acide au bicarbonate fondant à 133° (brut).

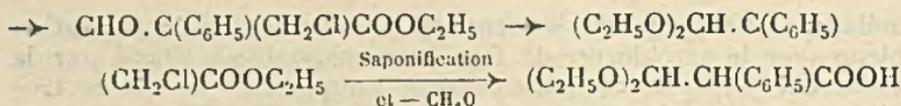
Poids moléculaire (titrage par la soude). Subst.: 0,2965 g.; NaOH $n/2$; 2,52 cm^3 ; (virage phénolphtaléine) : *Trouvé* $M = 235$.

Calculé pour $(\text{C}_9\text{H}_9\text{O})_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CO}_2\text{H}$: $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4 = 238$.

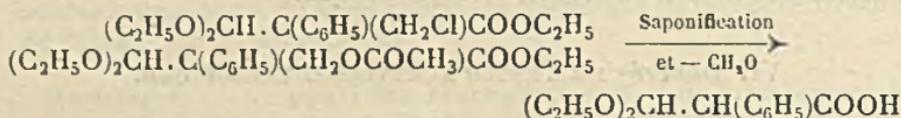
Le mélange de l'acide obtenu avec de l'acide phényl-2 diéthoxy-3.3 propionique (F. 139°) fond à 137°. Nous sommes donc bien en présence de cet acide.

Nous donnons ci-après deux explications de la formation de cet acide :

1° En admettant pour l'acétate la forme β -époxyanol, l'acide obtenu résulte de la suite des réactions suivantes :



2° En admettant pour l'acétate la forme aldéhyde, on peut expliquer la formation de l'acide par la succession des phases suivantes :



VII. — HYDROGÉNATION DE L'ESTER ACÉTYL-FORMYLTROPIQUE PAR L'ALUMINIUM AMALGAMÉ.

On opère dans les mêmes conditions que pour l'hydrogénation de l'ester formyltropique. L'opération terminée, on récupère tout l'acétate mis en œuvre. Il n'a pas été hydrogéné dans les conditions suivies.

VIII. — INDICE DE RÉFRACTION ET RÉFRACTION MOLÉCULAIRE DE L'ACÉTATE DE L'ESTER FORMYLTROPIQUE.

Les mesures d'indice et de densité ont été effectuées sur l'acétate de l'ester formyltropique en surfusion.

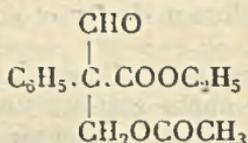
Indice de réfraction : $n_D^{20} = 1,5069$.

Densité :

D relative à 20° = 1,2007. — D absolue à 20° = 1,1861.

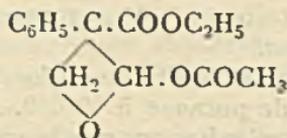
Réfraction moléculaire. Trouvé pour l'acétate de l'ester formyltropique R = 66,23.

Calculé pour :



Forme aldéhyde (I)

R (I) = 66,57

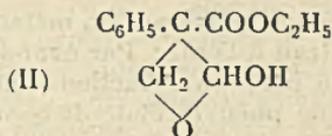
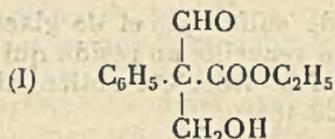


Forme β-époxyanol (II)

R (II) = 66,002

Les réfractions moléculaires calculées pour I et II sont voisines et nous ne sommes pas en état, en nous basant sur le chiffre trouvé (66,23), de nous prononcer pour l'une ou l'autre de ces deux formes.

REMARQUE. — Aucune de nos observations expérimentales ne nous permet de décider pour l'instant entre les deux formules de constitution possibles pour l'ester formyltropique, la forme (I) aldéhydique et la forme (II) β-époxyanol.



Nous nous trouvons en présence de résultats expérimentaux qui militent tantôt en faveur de l'une ou de l'autre de ces deux formes et nous n'avons pas d'arguments suffisants pour conclure. Des recherches d'ordre physico-chimique permettraient, sans doute, de résoudre la question de la structure de l'ester formylphénylacétique et de son acétate. Nous n'avons pu les entreprendre jusqu'à présent.

(Laboratoire de Recherches
de Chimie Organique P. C. B. de la Sorbonne.)

N° 12. — Condensation de divers esters phénylacétiques avec le formiate d'éthyle; par M. COGAN

(20.5.1940.)

Nous avons observé, en cherchant à préparer différents esters phénylformylacétiques en vue de l'étude de leurs produits de condensation avec le formaldéhyde: les esters formyltropiques, qu'il se produit un échange de radicaux entre les esters phénylacétiques et le formiate d'éthyle.

Nous exposons ci-après les quelques résultats obtenus. Cette étude sortant du cadre initial de notre travail, nous n'avons pas développé ces recherches qui nous paraissent pourtant être intéressantes et fertiles en résultats.

1. — CONDENSATION DU PHÉNYLACÉTATE DE BENZYLE AVEC LE FORMIATE D'ÉTHYLE.

A. — Préparation du phénylacétate de benzyle.

On condense le chlorure de phénylacétyle avec l'alcool benzylique en présence de pyridine.

On opère sur les quantités suivantes :

Chlorure de phénylacétyle.....	47 g.
Alcool benzylique.....	54 g.
Pyridine anhydre.....	150 g.

On dissout l'alcool benzylique dans la pyridine et après refroidissement à 0°, on ajoute le chlorure d'acide par portions de 10 g. environ en agitant après chaque addition. Tout le chlorure d'acide étant introduit en l'espace de 20 minutes, on abandonne pendant 24 heures à la température ordinaire.

On décompose par un mélange d'acide sulfurique et de glace et on extrait à l'éther. Par évaporation, on recueille un résidu qui est purifié par deux fractionnements dans le vide. On obtient ainsi 50 g. de phénylacétate de benzyle E, 165-166°.

B. — Condensation du phénylacétate de benzyle avec le formiate d'éthyle.

1° *En présence d'éthylate de sodium.* — On prépare de l'éthylate de sodium exempt d'alcool en milieu étheré en opérant sur les quantités suivantes :

Sodium	3 g.
Alcool absolu.....	6 g.
Ether anhydre.....	100 cm ³

On refroidit à — 15° et on ajoute en une fois la solution suivante, refroidie à — 10°.

Phénylacétate de benzyle.....	22,6 g.
Formiate d'éthyle	10 g.

Après un séjour de 3 heures à — 10°, on abandonne à la température ordinaire pendant 20 heures. On décompose par de l'acide sulfurique dilué froid, décante, lave la couche étherée à l'eau et sèche sur sulfate de magnésium. Par évaporation de l'éther, on recueille 24 g. d'huile donnant avec le perchlorure de fer une forte coloration bleue.

On distille 23 g. 6 de cette huile dans le vide et on recueille quatre fractions :

1. 70 — 85 — 100°/1 mm.....	2,5 g.
2. 100/1 — 105°/0,5 mm.....	7 g.
3. 105 — 135°/0,5 mm	3 g.
4. 135/0,5 — 174/3,5 — 180°/5,0 mm. (dec.)..	4,5 g.
Résidu et pertes.....	4 g.
	23 g.

La première fraction donne avec le perchlorure de fer une légère coloration bleue, les trois dernières une forte coloration.

La première fraction n'est que partiellement soluble dans la soude diluée, les trois autres le sont complètement et précipitent par acidification.

Compte tenu de ces faits et des paliers observés à la distillation, on peut conclure que les quatre fractions sont constituées principalement :

La première par de l'alcool benzylique.

La deuxième par du phénylformylacétate d'éthyle.

La troisième par un mélange d'esters phénylformylacétiques d'éthyle et de benzyle.

La quatrième par du phénylformylacétate de benzyle et des produits de décomposition.

2° *En présence de sodium.* — Un essai de condensation du phé-

nylacétate de benzyle avec le formiate d'éthyle, effectué sur les mêmes quantités et dans les mêmes conditions que pour l'essai précédent, mais en employant le sodium pulvérisé à la place de l'éthylate de sodium, nous a fourni après acidification une huile contenant une plus forte proportion de phénylformylacétate d'éthyle avec une quantité plus faible de phénylformylacétate de benzyle. A la distillation, cette huile a donné les quatre fractions suivantes, correspondant aux quatre fractions de l'essai précédent dont elles présentent les mêmes caractéristiques :

Distillé : 23,5 g.

1. 75-85°/1 mm.....	4 g.
2. 85/1 — 97-98/0,8 — 103°/0,9 mm.....	8,5 g.
3. 105/0,0 — 158°/1,5 mm.....	3 g.
4. 158 — 180°/1,5 mm.....	4 g.
Résidu et peries.....	4 g.
	<hr/>
	23,5 g.

Remarque. — Les esters phénylformylacétiques doivent leur solubilité dans la soude à leur fonction énol. On peut les récupérer de leurs solutions par addition d'un acide étendu froid, à condition que l'acidification suive de près l'alcalinisation.

Les esters phénylformylacétiques sont insolubles dans les solutions de bicarbonate.

2. — CONDENSATION DU PHÉNYLACÉTATE DE SALICYLE AVEC LE FORMIATE D'ÉTHYLE.

A. — Préparation du phénylacétate de salicyle.

On condense le chlorure de phénylacétyle avec le salicylate de sodium sodé.

Salicylate de sodium sodé. — On opère sur les quantités suivantes :

Acide salicylique en solution dans 250 cm ³ d'alcool absolu.....	
Sodium.....	17 g.
Alcool absolu.....	200 cm.

On dissout le sodium dans l'alcool et après refroidissement à la température ordinaire, on ajoute la solution alcoolique de l'acide salicylique.

Le salicylate de sodium sodé précipite, on laisse la précipitation se poursuivre pendant 4 heures, essore, lave à l'alcool et sèche dans le vide sulfurique. On obtient 60 g. d'une poudre blanche hygroscopique. Rendement 87 0/0.

B. — Condensation du salicylate de sodium sodé avec le chlorure de phénylacétyle.

Phénylacétate de salicyle. — On opère sur les quantités suivantes :

Salicylate de sodium sodé finement pulvérisé.	15 g.
Chlorure de phénylacétyle.....	12,5 g.
Ether anhydre.....	50 cm ³

On ajoute le chlorure d'acide, par portions de 3-4 g. à la suspension étherée du dérivé sodé. La réaction est exothermique et on la modère par refroidissement extérieur. La totalité du chlorure d'acide ajoutée, on agite mécaniquement à l'air libre et abandonne ensuite au repos pendant 12 heures à la température ordinaire.

On essore. Le filtrat étheré abandonne par évaporation un faible résidu huileux qui cristallise rapidement. Les cristaux, après recristallisation dans l'eau, ne donnent pas de coloration avec le perchlorure de fer (absence d'acide salicylique), fondent à 122° et sont acides au bicarbonate.

Le solide essoré est acidifié à froid. Il se sépare une huile qui cristallise rapidement. Recristallisés dans l'eau, les cristaux fondent à 122° et sont identiques à ceux obtenus par évaporation de la solution étherée (F° du mélange 122°).

Déterminations analytiques. — Dosage de C et H : s : 0,1914 ; CO₂ : 0,4967 ; H₂O : 0,081. Trouvé C : 70,7 ; H : 4,7.

Poids moléculaire : (cryoscopie dans l'acide acétique) : s : 0,437 ; CH₂CO₂H : 20,523 ; Δ : 0,34. Trouvé : M = 244.

Calculé pour C₆H₅CH₂CO OC₆H₄CO₂H (C₁₃H₁₃O₄ = 256) ; C : 70,31 H : 4,69.

Le phénylacétate de salicyle est un solide blanc fondant à 122°, il est peu soluble dans l'eau et l'alcool à froid, peu soluble dans l'éther à froid et à chaud, soluble dans l'eau à l'ébullition, très soluble dans l'alcool bouillant.

C. — Condensation du phénylacétate de salicyle avec le formiate d'éthyle en présence d'éthylate de sodium.

On prépare de l'éthylate de sodium exempt d'alcool en opérant sur les quantités suivantes :

Alcool absolu.....	1,4 g.
Sodium.....	0,7 g.
Ether anhydre.....	50 cm ³

On refroidit à — 10° et ajoute la solution :

Phénylacétate de salicyle.....	7 g.
Formiate d'éthyle.....	3 g.

Il se forme immédiatement un précipité qu'on essore et acidifie avec de l'acide sulfurique dilué. Il se sépare des cristaux, fondant à 122° et qui sont du phénylacétate de salicyle.

Cet ester a donc donné avec l'éthylate de sodium un dérivé sodé qui précipite et échappe ainsi à la réaction.

Nous avons cru pouvoir tourner cette difficulté en employant un sel, soluble dans l'éther, de l'acide phénylacétylsalicylique, en fait le sel de diéthylamine. Malheureusement, il se forme une double décomposition avec l'éthylate de sodium et le dérivé sodé de l'acide phénylacétylsalicylique précipite comme précédemment.

Nous avons pour ces raisons cherché à bloquer la fonction acide en préparant le phénylacétylsalicylate d'éthyle.

3. — CONDENSATION DE L'ESTER PHÉNYLACÉTYLSALICYLIQUE AVEC LE FORMIATE D'ÉTHYLE EN PRÉSENCE D'ÉTHYLATE DE SODIUM

A. — Préparation du phénylacétylsalicylate d'éthyle.

On condense le chlorure de phénylacétyle avec le salicylate d'éthyle sodé.

Le salicylate d'éthyle sodé est préparé en suivant la même technique que pour le salicylate de sodium sodé. On opère sur les quantités suivantes :

Salicylate d'éthyle en solution dans 50 cm ³ d'alcool absolu.....	83 g.
Sodium.....	11,5 g.
Alcool absolu.....	150 cm ³

On obtient par cette voie 80 g. de dérivé sodé blanc, pulvérisable.

Pour la condensation avec le chlorure de phénylacétyle, nous avons opéré sur les quantités suivantes en suivant les conditions décrites à propos de la condensation du salicylate de sodium sodé avec le même chlorure d'acide.

Salicylate d'éthyle sodé.....	31 g.
Chlorure de phénylacétyle.....	25 g.
Ether absolu.....	100 cm ³

La réaction terminée, on essore et la solution étherée est lavée à la soude diluée et à l'eau, puis séchée sur sulfate de magnésium. Par évaporation de l'éther, on obtient une huile (43 g.) qui cristallise après refroidissement. Recristallisés dans l'alcool ou l'éther les cristaux fondent à 55°5. Ils ne sont pas acides au bicarbonate, et ne donnent pas de coloration avec le perchlorure de fer.

Déterminations analytiques. — Dosage de C et H : s : 0,226 g. ; CO₂ : 0,5945 ; H₂O : 0,118. *Trouvé* C : 71,73 ; H : 5,79.

Poids moléculaire (cryoscopie dans l'acide acétique. — s : 0,613 ; acide acétique : 22,728 ; Δ : 0,37 · *Trouvé* M = 287.

Calculé pour C₉H₅CA₂CO₂ C₆H₅CO₂C₂H₅ (C₁₇ H₁₀ O₄ = 284) : C : 71,83 H : 5,63.

Le phénylacétylsalicylate d'éthyle est un solide blanc, soluble dans l'alcool et l'éther, très peu soluble dans l'eau. Il fond à 55°5.

B. — Condensation du phénylacétylsalicylate d'éthyle avec le formiate d'éthyle en présence d'éthylate de sodium.

On prépare de l'éthylate de sodium exempt d'alcool à partir de

Sodium.....	2,3 g.
Alcool absolu.....	4,6 g.
Ether anhydre.....	50 cm ³

On refroidit à — 15° et ajoute en une fois la solution refroidie à — 10°, de :

Ester phénylacétylsalicylique.....	28 g.
Formiate d'éthyle.....	10 g.
Ether anhydre.....	200 cm ³

On observe une dissolution lente de l'éthylate et la solution étherée prend une coloration brune. Après un séjour de 24 heures à la température ordinaire, il reste une petite quantité de solide non entré en solution. On essore et la solution étherée et décomposée avec une solution froide d'acide sulfurique à 10 0/0. On décante et lave à l'eau. Par évaporation de l'éther, on recueille 28 g. d'huile donnant avec le perchlorure de fer une forte coloration bleue. On distille dans le vide et on recueille entre 65-79°/0,4 mm. un distillat composé d'un mélange de phénylformylacétate d'éthyle et de salicylate d'éthyle. On arrête à ce moment la distillation car il se produit un commencement de décomposition. Le résidu brun donne une coloration verte foncée avec le perchlorure de fer et est partiellement soluble dans la soude diluée. En raison de ces faits, nous pensons qu'il est composé par du phénylformylacétate de salicylate d'éthyle indistillable.

4. — CONDENSATION DE LA N.PHÉNYLACÉTYL-*p*.-ANISIDINE AVEC LE FORMIATE D'ÉTHYLE EN PRÉSENCE D'ÉTHYLATE DE SODIUM.

Il nous a paru intéressant de vérifier si nous obtiendrions des résultats analogues aux précédents avec un amide. Nous avons effectué nos essais avec la N.-phénylacétyl-*p*.-anisidine, ayant eu l'occasion de préparer ce produit au cours de nos recherches.

A. — Préparation de la N.-phénylacétyl-*p*.-anisidine.

On condense le chlorure de phénylacétyle avec la *p*.-anisidine en employant la *p*.-anisidine comme agent de fixation de l'acide chlorhydrique formé.

On opère sur les quantités suivantes:

<i>p</i> .-Anisidine.....	42 g.
Chlorure de phénylacétyle.....	26 g.
Ether anhydre.....	150 cm ³

On dissout la *p*.-anisidine dans l'éther et refroidit à 0°. On ajoute alors goutte à goutte le chlorure d'acide. La réaction est très violente et il se précipite un solide. Le chlorure d'acide étant ajouté, on abandonne pendant 1 heure à la température ordinaire. On essore et le solide, mélange de N.-phénylacétyl- et chlorhydrate de *p*.-anisidine, est épuisé à l'eau chaude. On élimine ainsi le chlorhydrate de *p*.-anisidine. Le résidu de ce traitement est recristallisé dans l'alcool : F° 121°5. La solution étherée est évaporée et le résidu est recristallisé à deux reprises dans l'alcool, on sépare encore une petite quantité de solide fondant à 121°5.

Dosage d'azote. — s : 0,3000 ; N : 15.1 cm³ (13°) ; p : 753,3 (17°). Trouvé : M = 5,85. Calculé pour C₁₄H₉CH₂CONHC₆H₄OCH₃ ; N : 5,81.

La N.-phénylacétyl-*p*-anisidine est un solide blanc F. 121°5, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther et l'alcool, soluble à chaud dans l'alcool.

*B. — Condensation de la N.-phénylacétyl-*p*-anisidine avec le formiate d'éthyle en présence d'éthylate de sodium.*

La N. phénylacétyl-*p*-anisidine est très peu soluble dans l'éther à la température (— 15°) à laquelle nous avons effectué nos condensations. Elle est un peu plus soluble dans le formiate d'éthyle. Nous avons donc employé une solution de l'amide dans l'ester formique. Le grand excès d'ester formique employé nous a amené à augmenter la proportion d'éthylate de sodium par rapport à l'amide.

On opère sur les quantités suivantes :

Sodium	5 g.
Alcool absolu.....	10 g.
Ether anhydre	50 cm ³
N-phénylacétyl- <i>p</i> -anisidine	24 g.
Formiate d'éthyle.....	300 g.

On prépare l'éthylate de sodium en milieu étheré et après refroidissement à — 15° on ajoute en une fois la solution, refroidie à — 10°, de l'amide dans l'ester formique.

On abandonne pendant 24 heures à la température ordinaire, décompose par l'acide sulfurique dilué froid et décante. La couche étherée est lavée à l'eau et séchée sur sulfate de magnésium. On chasse l'éther et l'ester formique dans le vide en chauffant à 40°.

Il reste un résidu solide donnant avec le perchlorure de fer, en présence d'alcool, une très faible coloration vert-bleuté. Par des recristallisations fractionnées dans l'alcool, on recueille d'une part de la N.-phénylacétyl-*p*-anisidine inchangée et, d'autre part, une très petite quantité d'huile colorant fortement avec le perchlorure de fer en vert-bleuté.

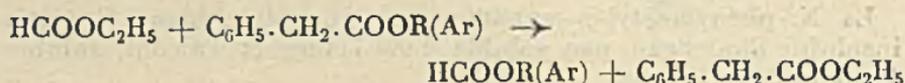
Cette huile donne un miroir d'argent avec le nitrate d'argent ammoniacal et précipite Cu₂O de la liqueur de Fehling. On peut donc conclure à la formation d'une faible quantité de phénylformylacétate d'éthyle ou de *p*-anisidine.

Nous n'avons pas isolé dans cet essai la moindre trace de *p*-anisidine.

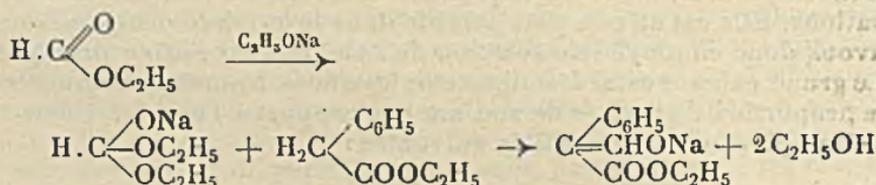
En résumé, dans le cas des esters de l'acide phénylacétique avec des alcools ou des phénols, il y a libération de l'alcool ou du phénol, tandis que dans le cas de l'amide phénylacétique, il ne se forme pas d'amine libre (*p* anisidine).

Nous ne pouvons généraliser, n'ayant travaillé que sur un seul terme par série. Nous pensons, et ceci à cause de la formation de deux esters phénylformylacétiques, au cours de la condensation du phénylacétate avec le formiate d'éthyle, qu'il y a lieu d'expliquer la formation de l'alcool ou du phénol par la suite des réactions suivantes :

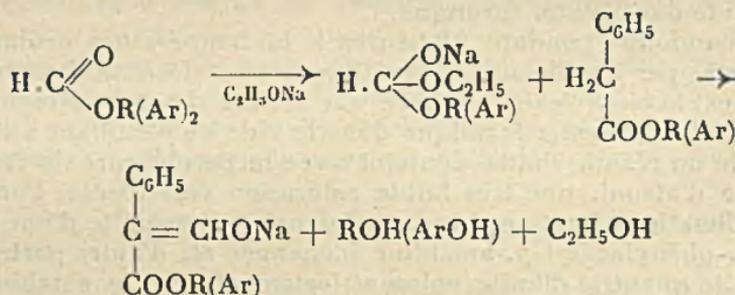
1. — Echange des radicaux, sous l'action de l'éthylate de sodium, entre l'ester formique et l'ester phénylacétique :



2. — a) Condensation du formiate d'éthyle et du phényl-acétate d'éthyle en présence d'éthylate de sodium suivant le mécanisme normal avec formation de phénylformylacétate d'éthyle et libération d'alcool éthylique ;



b) Condensation du formiate de R (Ar) et du phénylacétate de R (Ar) en présence d'éthylate de sodium, suivant le même mécanisme, avec formation de phénylformylacétate de R (Ar) et libération d'alcool éthylique et de ROH (ArOH) :



Il n'est pas exclu que le mécanisme soit plus compliqué que celui que nous imaginons. Notamment, la première phase (1) pourrait s'établir en liaison intime avec la deuxième (2) et en dépendre dans ce cas.

A ce sujet, il eût été indiqué d'essayer l'action de l'éthylate sur un mélange d'esters autres que ceux pouvant donner des produits de condensation, par exemple sur un mélange de formiate d'éthyle et de benzoate de benzyle.

Il ne nous a pas été possible d'entreprendre une telle étude.

(Laboratoire de Recherches
de Chimie Organique P. C. B. de la Sorbonne.)

N° 13. — Sur les phtaléines. I. ; par M. BUU-HOÏ.

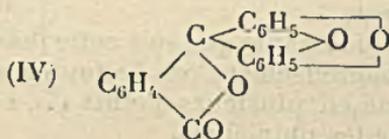
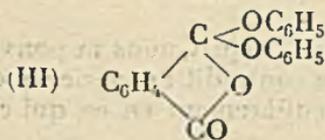
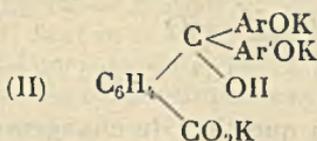
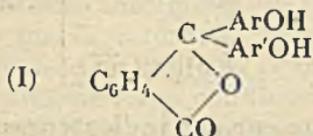
(23.5.1940.)

Les théories récemment proposées pour expliquer la coloration des phtaléines en milieu alcalin, sont discutées à la lumière de quelques règles générales qui peuvent être tirées de la chimie des phtaléines. La confrontation de ces théories avec les résultats de l'expérience conduit à les rejeter comme expliquant insuffisamment les faits, et à admettre au contraire, provisoirement tout au moins, la théorie quinonidique classique de Bernthsen et de Friedländer, complétée par l'hypothèse d'une interaction particulière entre le groupement quinonique et le radical dialcoylaminé, ou l'hydroxyle phénolique nécessairement présent dans la molécule.

Un des grands problèmes auxquels doit faire face la Chimie physique actuelle est la question des relations entre la couleur et la structure des substances organiques.

Bien que les phtaléines occupent une place importante parmi les matières colorantes, et que, de ce fait, de nombreuses recherches leurs aient été consacrées, les phénomènes de coloration intense et de décoloration que ces curieuses substances présentent au contact des alcalis sont longtemps restés mystérieux ou mal expliqués.

Ce n'est que dans ces dernières années que des contributions décisives ont été apportées, en ce qui concerne le premier problème que posent les phtaléines, à savoir la constitution des formes incolores ou très peu colorées que présentent ces substances en milieu neutre et en milieu fortement alcalin. Les études spectrales faites par M^{me} Ramart-Lucas (1) sur les phtaléines symétriques, et par M. Lin-che-Kin (2) sur les phtaléines dissymétriques, les mesures d'hydrogène mobile faites par ce dernier auteur, ont montré qu'en milieu neutre, elles possèdent la structure lactonique (I) qui leur avait déjà été assignée autrefois par A. von Baeyer. Dans les solutions concentrées d'alcalis, le carboxyle, ainsi que tous les hydroxyles phénoliques présents dans la molécule se trouvent salifiés : c'est la structure (II) qui apparaît. Voilà donc écartées des structures telles que celles proposées par B. Oddo (3) (III) et (IV).



Il reste maintenant à préciser la constitution de ces formes intensément colorées que présentent les phtaléines en solution dans les alcalis dilués. Beaucoup d'hypothèses ont été faites touchant ce phénomène. Elles sont exposées notamment dans deux monographies : celle de M. Lin-che-Kin et celle de MM. H. Bressets et Ph. Halton (4), auxquelles nous renvoyons le lecteur.

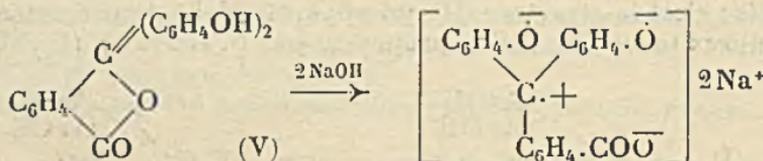
Notons seulement que certains chimistes admettent que la forme colorée est un disel alcalin, alors que les autres prétendent au contraire qu'il s'agit d'un ion monobasique. Le fait très peu remarqué jusqu'ici, que les solutions de carbonates alcalins suffisent à provoquer la transposition, montre qu'il est fort probable que c'est le monosel correspondant à la saturation du carboxyle, qui est en cause.

C'est Bernthsen, puis P. Friedländer (5) qui, les premiers, ont expliqué l'apparition de la couleur chez la phénolphtaléine par une transposition quinonique :



Mais, si vraisemblable que soit cette transposition, elle ne suffit pas à elle seule à rendre compte du phénomène ; comme l'a remarqué R. Wizinger (6), l'éther quinoidique de la phénolphtaléine est seulement jaune orange, alors que cette phtaléine est rouge foncé en milieu alcalin. La transposition quinonique est donc une condition nécessaire mais non suffisante de ce changement extraordinaire de couleur. Wizinger a essayé de faire entrer le cas des phtaléines dans le cadre de sa théorie générale de « l'atome de carbone central, coordinativement non saturé, fonctionnant comme chromophore ».

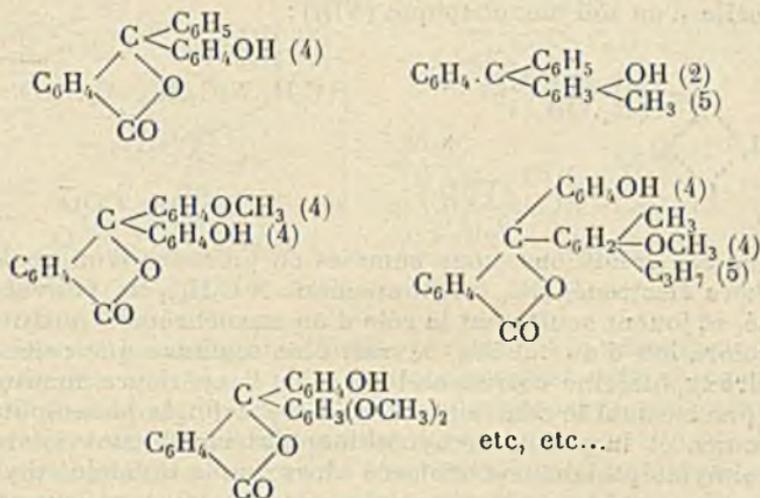
D'après cet auteur, la phénolphtaléine est normalement incolore, car c'est une lactone du triphénylcarbinol dihydroxylé, dont l'atome de carbone central est coordinativement saturé. En présence des alcalis, il y a formation de phénolates : il apparaît des chromophores $[\text{O}^-]$ électronégatifs, et ceux-ci polarisent si fortement l'atome de carbone central que celui-ci s'ionise et devient coordinativement non saturé (forme carbénium) :



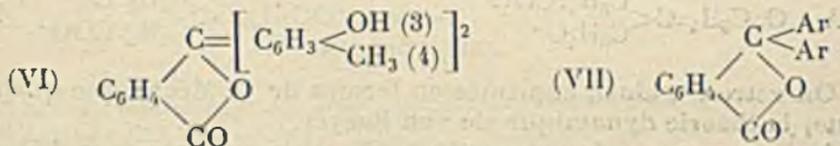
« La question du changement de couleur des indicateurs », écrit Wizinger, « est donc aujourd'hui expliquée d'une manière satisfaisante ».

Si séduisante que soit cette théorie pour l'esprit, nous ne pouvons malheureusement pas l'adopter, car elle contredit l'expérience chimique en plusieurs points (7), et particulièrement en ce qui concerne les phtaléines.

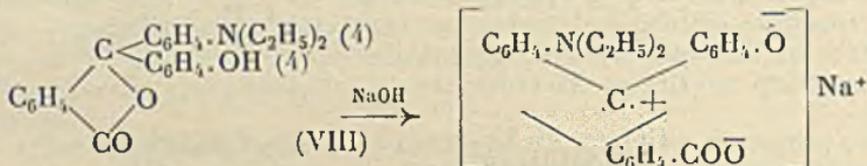
Tout d'abord, elle suppose que des fonctions phénoliques normales (non activées par des substituants électronégatifs) se salifient complètement dans les solutions de carbonate de sodium, ce qui est peu probable. En outre, elle ne peut expliquer par exemple pourquoi les diphenylphthalides substitués monophénoliques tels que ceux mentionnés ci-dessous restent incolores au contact des alcalis :



Il ne manque pourtant à ces combinaisons aucun des éléments invoqués par la théorie de Dilthey et Wizinger pour l'apparition d'une absorption intense dans le visible, en milieu alcalin : présence d'hydroxyles phénoliques rendant possible la formation de phénolates tout comme chez les phthaléines, présence d'auxochromes OCH_3 , qui devraient rendre le carbone triphénylméthanique central fortement positif, donc apte à donner des ions carbénium fortement colorés. Et, si on exige absolument la présence de deux chromophores $[\text{O}^-]$ électronégatifs, on ne comprendrait pas pourquoi le dimétadioxyditolylphthalide (VI) de von Baeyer ne donne aucune coloration avec les alcalis. D'ailleurs, les mesures d'absorption (forme, position et intensité des bandes) faites par M. Lin-che-Kin sur les formes quinoniques de la phénolthymolphthaléine d'une part, de la résorcinethymolphthaléine et de la thymolpyrocathéchinephthaléine d'autre part, montrent que l'influence du nombre des HO n'a pas le sens additif que lui prête la théorie de Dilthey et Wizinger. Pour que la coloration apparaisse, il faut et il suffit que, dans la molécule d'un diphenylphthalide (VII), on introduise deux HO sur les radicaux Ar, à condition que ces deux substituants ne soient pas tous les deux placés en position méta.



Dans le même ordre d'idées, signalons que les phtaléines amphotères, à la fois hydroxylées et dialcoylaminées donnent lieu aux mêmes remarques: pour qu'il y ait coloration, il faut et il suffit que dans les noyaux Ar, coexistent une fonction phénol et une fonction dialcoylamine. En milieu alcalin, la formule qu'on devrait assigner à la forme colorée de la diéthylanilinephénolphtaléine, par exemple. serait, si l'on s'en tenait aux idées de Dilthey et Wizinger, celle d'un ion monobasique (VIII):



Dans ces conditions, nous sommes en présence d'un seul chromophore électronégatif, le groupement $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ne pouvant être ionisé, et jouant seulement le rôle d'un auxochrome « positif ». La coloration d'un tel ion devrait être moindre que celle d'une dihydroxyphtaléine correspondante: or, l'expérience montre que c'est précisément le contraire. En milieu alcalin, la phénolphtaléine est rouge, et la phénoldiéthylanilinephtaléine, bleue violacée; la phénolthymolphtaléine est violacée alors que la thymoldiéthylanilinephtaléine est bleue; la phénolrésorcinephtaléine est rouge tandis que la résorcinediéthylanilinephtaléine est violette (8).

Voilà quelques faits qui nous ont amené à rejeter la théorie de Dilthey et Wizinger.

Bien qu'il ne soit pas douteux que la mécanique quantique puisse apporter une contribution importante au problème des phtaléines, nous ne pouvons pas non plus accepter la théorie soutenue dans ce sens par C. R. Bury (9).

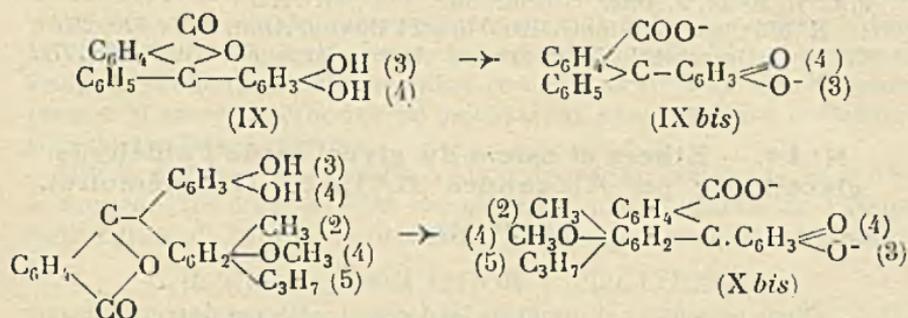
Pour expliquer la coloration de certains dérivés du triphénylméthane, A. von Baeyer avait déjà été amené à supposer que la couleur de ces composés était due à l'oscillation d'un atome entre deux noyaux benzéniques. Par exemple, l'oscillation d'un atome de sodium dans la molécule de benzaurine sodée provoquerait des « vibrations rythmiques de l'éther » d'où la coloration de ce produit. Bury reprend ces idées en admettant non plus une oscillation atomique peu conforme aux idées actuelles, mais un phénomène de « résonance » (selon le sens que L. Pauling donne à ce mot), entre les différentes structures électroniques mésomères qui participent à la représentation d'une molécule. La couleur de la phénolphtaléine en milieu alcalin est due à la résonance entre les deux configurations d'énergies égales que prend l'ion bibasique alcalin:



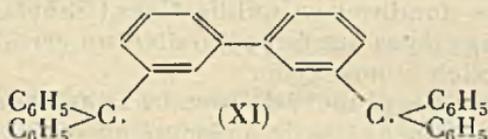
On retrouve ainsi, exprimée en termes de la Mécanique quantique, la théorie dynamique de von Baeyer.

Mais, comme on le voit, cette explication suppose tout d'abord

que la forme colorée est un ion bibasique, ce qui est peu probable. En outre, elle ne rend pas compte des propriétés de certaines phtaléines, qui, comme la benzènepyrocatechinephtaléine (IX) ou la (méthyl-4-thymol)-pyrocatechinephtaléine, sont fortement colorées en présence des alcalis. Or, les ions de ces composés ne peuvent prendre qu'une seule configuration quinoïdique (IX bis et X bis) :



l'existence d'états métaquinoïdiques permettant la résonance, étant exclue du fait que la métadioxyditolylphtalide déjà signalée est incolore au contact des alcalis. On peut rapprocher ce cas de celui du carbure de Schlenk (XI), qui est paramagnétique (10) par suite d'une impossibilité analogue de compensation quinoïdique :



Ceci nous permet, en passant, de réfuter l'assertion de R. C. Gibbs et C. V. Shapiro (11) sur l'existence de structures métaquinoniques chez les hydroquinonephtaléines déduite de mesures d'absorption.

En résumé, l'échec de toutes les théories qui ont été exposées plus haut nous oblige à admettre l'hypothèse d'une transposition quinonique chez les phtaléines, et, de plus, une interaction particulière entre la portion quinoïdique de la molécule, et l'hydroxyle phénolique ou le radical dialcylaminé. Cette liaison peut avoir lieu, non seulement à l'intérieur de la molécule, mais également entre deux molécules voisines, comme le prouve la coloration des phtaléines dihydroxylées genre benzènepyrocatechinephtaléine ou benzènehydroquinonephtaléine, dont l'un des OH est en méta. Mais la nature réelle de cette interaction, qu'elle soit mériquinoïdie ou déformation des angles de valence, ne pourra être indiquée avec certitude avant que ne soit résolu le problème général des combinaisons moléculaires organiques.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) M^{me} P. RAMART-LUCAS, *Bull. Soc. Chim. France*, 1934, 5, 1135.
 (2) LIN-CHE-KIN, *Ann. Chim.*, 1940.

- (3) BERNARDO ODDO, *Gazz. Chim. Italiana*, 1912, 42, 11, 204.
 (4) H. BRESSETS et Ph. HALTON, *J. Chem. Soc.*, 1923, 123, 1291.
 (5) F. FRIEDLÄNDER, *Ber.*, 1893, 26, 172.
 (6) R. WIZINGER, *Organische Farbstoffe* (Berlin et Bonn, 1933), p. 60.
 (7) Voir également les critiques de: M^{me} P. RAMART-LUCAS, *C. R.*, 1938, 206, 1656 et MOUTON et WOOD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, 51, 2902.
 (8) Recherches inédites.
 (9) C. R. BURY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1935, 57, 2115.
 (10) E. MÜLLER, J. MÜLLER-RODLOFF et BUNGE, *Ann.*, 1935, 520, 285.
 (11) R. C. GIBBS et C. V. SHAPIRO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1928, 50, 1772.

N° 14. — Ethers et esters du glycol et de l'aldéhyde glycolique; par Alexandre HALASZ (1^{er} mémoire).

(27.8.1940.)

Nous présentons et discutons les diverses méthodes de préparation des monoethers du glycol. Ces monoethers sont ensuite spécialement étudiés au point de vue de leur transformation en aldéhydes correspondants par oxydation.

Notions préliminaires.

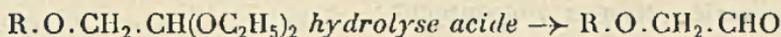
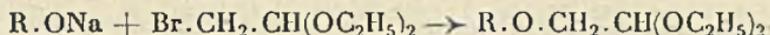
Déjà dans de nombreuses publications, Sabetay puis Palfray-Sabetay et leurs élèves ont fait connaître un certain nombre d'aldéhydes à fonction éther-oxyde.

Nous nous sommes proposé de prendre la suite de ces recherches. En effet, la fonction aldéhyde présente un objet d'étude de très grande importance, rien qu'au point de vue purement chimique. En outre, au point de vue technique, on sait l'importance croissante que prend, dans l'industrie de la parfumerie par exemple, l'introduction de nouveaux corps odorants et, par conséquent, en particulier, de corps à fonction aldéhydique. Comme, par ailleurs, la fonction éther-oxyde est elle-même souvent intéressante par son odeur ou par les nuances qu'elle introduit, la question s'est posée de savoir comment varieraient l'odeur ainsi que les autres propriétés de la molécule, si on introduisait les fonctions éther-oxyde ou ester dans une molécule à fonction aldéhydique.

A. — *Ethers de l'aldéhyde glycolique.*

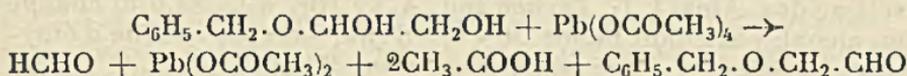
C'est pour répondre à ces questions que, dès 1929, S. Sabetay (1) avait entrepris l'étude des aldéhydes à fonction éther-oxyde sur le carbone en α , du type $\text{RO-CH}_2\text{-CHO}$. Sa méthode consiste à condenser le bromacétal avec un alcool sodé et hydrolyser ensuite l'acétal obtenu, pour libérer l'aldéhyde.

(1) S. SABETAY, *Bull. Soc. Chim.*, 1929, 45, 1161. — S. SABETAY et D. MIRA, *C. R.*, 1932, 194, 617. — HOUBIGANT et S. SABETAY, Brev. français 37.584 et Appendice 673.379.

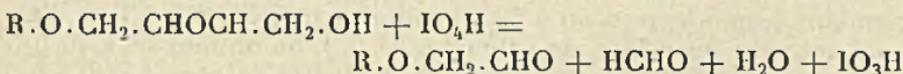


Ces premiers essais ont ensuite été complétés, systématisés et étendus à un grand nombre d'autres alcools, par L. Palfray, S. Sabetay et M. Rotbart (2). Les oxyaldéhydes obtenus possédaient des propriétés intéressantes au point de vue odeur. Mais, l'hydrolyse de l'acétal se révélait assez délicate; l'éther-oxyde sel coupant facilement dans certains cas. Il y avait donc lieu de chercher si d'autres méthodes ne pourraient pas conduire à l'obtention de ces oxyaldéhydes.

M^{me} S. Sabetay (3) chercha à les préparer en oxydant, en milieu homogène, les éther-oxydes du glycérol, par le réactif de Criègee (tétracétate de plomb); elle a ainsi préparé le benzyloxyéthanal.



Vu la difficulté de trouver un solvant convenable pour opérer en milieu homogène, L. Palfray et M^{me} S. Sabetay (4) réalisèrent plus tard la même oxydation en milieu hétérogène (aqueux), l'effectuant par le periodate de potassium en présence d'un émulsifiant, le « gardinol ».



Cherchant à trouver une méthode plus générale, nous avons pensé qu'on obtiendrait peut-être plus facilement ces oxyaldéhydes en partant des alcools correspondants, qui ne sont pas autre chose que les monoesters du glycol et transformant ensuite, ces alcools en aldéhydes par simple oxydation (résultat déjà atteint pour les deux premiers termes par N. L. Drake (5) et collaborateurs ainsi que par R. Ghos (6).

Ce sont les essais d'obtention de ces sortes d'alcools et de passage aux aldéhydes correspondants qui font l'objet du présent travail.

Tout naturellement, les nouveaux alcools ainsi préparés et leurs principaux dérivés feront l'objet d'une étude détaillée touchant leurs propriétés chimiques et leur odeur.

B. — Monoéthers du glycol.

Les alcoxyéthanol de formule $\text{R.O.CH}_2.\text{CH}_2.\text{OH}$, qui présentent un intérêt industriel considérable (utilisés surtout comme solvants)

(2) L. PALFRAY, S. SABETAY et M. ROTBART, *C. R.*, 1933, 196, 1508.— M. ROTBART, *C. R.*, 1933, 196, 2013; 1933, 197, 1225; *Ann. Chim.*, 1934, 22, 439.

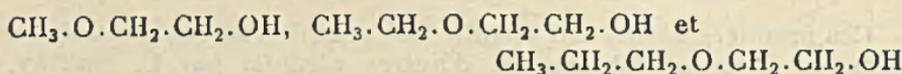
(3) M^{me} S. SABETAY, *Bull. Soc. Chim.*, 1935, 5, 1744.

(4) L. PALFRAY et M^{me} S. SABETAY, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 951.

(5) N. L. DRAKE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1938, 60, 73.

(6) R. GHOS, *J. Ind. Chem. Soc.*, 1936, 13, 323.

principalement dans leurs termes inférieurs, sont connus depuis 1903. Les premiers termes, notamment :



ont été préparés par H. Palomaa (7) par action d'un iodure d'alcoyle sur le glycolate de sodium au sein d'un excès de glycol. Depuis, de nombreux termes supérieurs furent préparés également par la même voie et aussi par d'autres méthodes, comme nous allons le voir en les présentant dans leurs termes essentiels.

1° *A partir de l'oxyde d'éthylène.* — On chauffe le monoalcool et l'oxyde d'éthylène en présence d'un catalyseur de déshydratation. On peut utiliser comme catalyseur un acide fort ou un de ses sels acides. Ainsi I. G. Farben Ind. A. G. (Br. all. 580.075) chauffe un alcool, contenant moins de 4 0/0 d'eau, avec de l'oxyde d'éthylène, en présence d'une petite proportion d'un acide fort.

P. Zimakov et A. Chourakov (8) obtiennent l'éther monoéthylrique du glycol, en chauffant à l'autoclave un mélange d'une partie d'oxyde d'éthylène et de 8 parties d'alcool absolu, additionné de 1 0/0 d'acide sulfurique, ou de sulfate acide de sodium. La durée de contact varie en raison inverse de la température, ainsi il faut maintenir la température à 100° pendant 7 à 8 heures, ou à 150° pendant 4 ou 5 heures, ou à 200° pendant 3 heures. Si au lieu d'alcool anhydre on utilise de l'alcool à 95 0/0, on obtient 35 à 40 0/0 d'éther monoéthylrique du glycol, 55 à 60 0/0 de glycol et 0,5 0/0 d'éther monoéthylrique du diéthylène-glycol. L'eau contenue dans l'alcool est entièrement absorbée par la formation du glycol.

Au lieu d'un sulfate acide on peut, suivant un brevet de l'Imp. Chem. Ltd., utiliser, comme catalyseur, du sulfate neutre de zinc, de nickel ou de chrome. (Br. ang. 322.037, 1928). (Br. am. 1.774.089, 1930). (Br. fr. 684.126, 1929).

On peut également, à la place de l'halogénure, employer un sulfate d'alcoyle tel que le sulfate neutre d'éthyle (Br. am. 1.882.564, 1932).

L'I. G. Farben a breveté l'emploi comme catalyseur d'hydrosilicates actifs (Br. all. 558.646, 1930).

The Distillers Co. Ltd. effectue la condensation de l'oxyde d'éthylène et de l'alcool en présence d'une amine telle que la triméthylamine (Br. ang. 467.228, 1937).

Le phénoxyéthanol a été préparé par H. Reitner (9) en chauffant, en tube scellé, à 150°, du phénol avec l'oxyde d'éthylène.

W. B. Bentley, E. Haworth et W. H. Perkin (10) ont préparé un certain nombre d'alcoxyéthanol à poids moléculaire élevé, dérivant du carvacrol, thymol, et autres phénols au moyen de l'oxyde

(7) H. PALOMAA, *Ber.*, 1903, 35, 3300.

(8) P. ZIMAKOV et A. CHOURAKOV, *J. Chim. Ind. Org. U. R. S. S.*, 1936, 1, 329.

(9) H. REITNER, *Monatsh.*, 1894, 15, 674.

(10) W. B. BENTLEY, E. HAWORTH et W. H. PERKIN, *J. Chem. Soc.*, 1896, 69, 164.

d'éthylène. D. R. Boyd et E. R. Marle (11) ont utilisé la même technique.

2° *A partir de la chlorhydrine du glycol.* — Suivant un brevet de la Carbide and Carbon Chem. Corp. (Br. am. 1.774.189, 1936), on obtient l'éther monoéthylique du glycol en traitant par la soude un mélange de chlorhydrine du glycol et de sulfate neutre d'éthyle.

D'autre part, on peut préparer les éthers du glycol en faisant réagir, à chaud, la chlorhydrine du glycol sur un alcool sodé ou un phénol sodé. Ainsi R. E. Rindfus (12) a préparé le phényloxyéthanol en faisant réagir la chlorhydrine du glycol sur le phénol sodé.

3° *A partir du glycol.* — Carbone and Carbide Corp. prépare (Br. amér. 1.774.189, 1936) des éthers tertiaires du glycol en condensant ce dernier avec des hydrocarbures éthyléniques tertiaires, en présence d'acide sulfurique.

La Société E. I. du Pont de Nemours et Cie (Br. am. 1.979.144 et 1.979.145, 1935) fabrique les éthers naphtyliques du glycol en chauffant celui-ci, à environ 120° avec les naphtolates de sodium, en présence d'acide sulfurique.

La Société Henkel et Co (Br. fr. 768.554, 1934) prépare des éthers en chauffant le glycol avec les chlorures d'alcyle dérivant des alcools laurique, myristique, cétylique ou oléique et aussi des alcools obtenus par réduction de la colophane ou des acides naph-téniques.

Si les alcoxyéthanolés dérivés des phénols sont nombreux, au contraire ceux qui dérivent des alcools à poids moléculaire un peu élevé sont rares. (La plupart des alcoxyéthanolés mentionnés dans les brevets n'ont même pas été décrits d'une façon complète). S. Danilov, V. Dryaknituva, O. Manokhiva (13) exposent la préparation du benzyloxyéthanol, mais rien de plus. (Ce benzyloxyéthanol a été récemment mis sur le marché sous le nom breveté de « benzyl cellosolve », par la Société américaine Carbide and Carbone).

Nous bornons nos citations à ce que nous avons trouvé de plus important parmi les méthodes et brevets se rapportant à notre sujet. La littérature, en ce qui les concerne, est tellement abondante que nous ne pouvons songer à la reproduire ici. Pour plus de développements, on pourra d'ailleurs consulter un article de Y. Mayor, paru dans la *Revue de Chimie Industrielle*, 1939, 48, 136.

Nous exposerons, dans la partie expérimentale, la préparation de quelques nouveaux alcools de cette série.

C. — Monoesters du glycol.

Les monoesters du glycol de formule $R.CO_2.H_2C.CH_2.OH$, qui présentent actuellement un assez gros intérêt pratique, sont connus depuis les travaux de A. Henninger (14) qui a obtenu le formiate

(11) D. R. BOYD et E. R. MARLE, *J. Chem. Soc.*, 1914, 105, 2136.

(12) R. E. RINDFUSZ, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1919, 41, 68.

(13) S. DANILOV, V. DRYAKHNITOVA, O. MANOKHIVA, *Rev. Gen. Mat. Plast.*, 1934, 10, 364.

(14) A. HENNINGER, *Ber.*, 1874, 7, 263.

en chauffant ensemble le *glycol et l'acide formique*. Actuellement il y a plusieurs méthodes utilisées pour la fabrication de ces esters.

1° *Estérification directe du glycol par l'acide*. — On peut opérer en présence d'un déshydratant ou bien remplacer l'acide par son anhydride. Il se forme en général le diester qu'on doit ensuite saponifier partiellement pour arriver au monoester (15). Par exemple Baeyer et Cie prépare ainsi le monophénylacétate et le monocinnamate du glycol en présence d'acide sulfurique (Br. all. 235.237, 1911 et 248.255, 1912).

L'I. G. Farben Ind. A. G. prépare les esters d'acides gras du glycol en faisant réagir ensemble l'*acide et le glycol*, sous pression réduite, dans une chambre de réaction tubulaire, où la température va en augmentant pour atteindre le point d'ébullition du constituant le plus volatil (Br. all. 548.370, 1928).

2° *Action de la chlorhydrine du glycol sur un sel de l'acide*. — C'est ainsi, par exemple, que Baeyer et Cie prépare le monobenzoate du glycol (Br. all. 245.532, 1912).

3° *A partir de l'oxyde d'éthylène*. — Les monoesters du glycol prennent naissance lorsqu'on fait réagir un acide sur l'oxyde d'éthylène. Cette méthode marche très bien surtout avec les acides à bas poids moléculaire et plusieurs brevets ont été pris à ce sujet (Br. am. 1.990.149, 1935). — Remarquons du reste qu'elle est tout à fait analogue à celle qui obtient les alcoxyéthanol par condensation des alcools avec le même oxyde d'éthylène.

D. — *Esters de l'aldéhyde glycolique*.

Etant donné que les éthers du glycol et de l'aldéhyde glycolique, ainsi que les monoesters du glycol sont connus en assez grand nombre, tandis que les esters de l'aldéhyde glycolique sont, à notre connaissance, totalement inconnus, nous nous sommes proposé d'en préparer quelques-uns et de comparer leurs propriétés avec celle du glycol.

Le travail que nous allons exposer, a été effectué dans le laboratoire de chimie organique de l'Institut Catholique de Paris, grâce aux encouragements, à l'appui, aux conseils et à la bienveillance de M. le professeur chanoine L. Palfray. Nous sommes heureux de pouvoir lui exprimer ici toute notre reconnaissance.

Nous adressons aussi nos remerciements sincères à M. S. Sabetay pour l'aide et la bienveillance qu'il a toujours témoignées à notre égard.

Nous tenons à remercier notre camarade de laboratoire M. Santiago Rovira qui nous a prêté son concours pour compléter ce travail.

(15) M. LOURENÇO, *C. R.*, 1860, 50, 91; *Ann.*, 1860, 114, 122.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

I. — *Alcoxyéthanols* (R.O.CH₂.CH₂OH)
où R représente un reste alcoyle ou aryle.

A. — *Préparations.*

Devant reprendre, pour en compléter la description, quelques alcools de ce type déjà connus, où le radical R était un reste aryle ou arylaliphatique (tels que le phénoxyéthanol, benzyloxyéthanol, phénétoxyéthanol, phénylpropoxyéthanol et lauryloxyéthanol) nous avons tout naturellement commencé par ce groupe pour détailler, dans un paragraphe à part, la préparation d'un alcoxyéthanol à radical aliphatique donné à titre d'exemple : le lauryloxyéthanol.

§ 1. *Radical aryle ou arylaliphatique.*

a) *Phénoxyéthanol* (C₆H₅.O.CH₂.CH₂.OH) (C₈H₁₀O₂).

Cet alcool a été déjà mentionné par Reinner (16) qui l'a préparé pour la première fois; les constantes données par cet auteur ont été complétées par R. E. Rindfus (17). Mais nous avons repris sa préparation en vue de nos essais d'oxydation.

Voici le mode opératoire ; on prend une demi-molécule de phénol, on ajoute ensuite une quantité correspondante de potasse et un peu d'eau pour favoriser la dissolution. On laisse sur bain-marie pour concentrer la solution, puis on ajoute un peu de cuivre en poudre comme catalyseur. Ensuite, par petites portions et tout en agitant, on introduit la chlorhydrique du glycol. La réaction est très violente. Toute la chlorhydrique ayant été introduite, on chauffe une demi-heure au bain de sable. On laisse refroidir, puis ajoute de l'eau pour dissoudre le sel formé, ainsi que le glycol en excès et décante le liquide qui se sépare. On le lave minutieusement à l'eau, puis on le sèche sur sulfate de sodium, filtre et distille. On obtient ainsi, avec un rendement de 80 0/0, le phénoxyéthanol. Les constantes du phénoxyéthanol sont :

$$E_{b_{15}} : 134-135^{\circ} \quad d_4^{22} = 1.1020 \quad n_D^{20} = 1.5340$$

Pour le caractériser par un dérivé solide, nous avons préparé l'allophanate. Pour cela, au sein du benzène anhydre, on triture l'alcool avec le chlorure d'allophanyle pulvérisé. On laisse reposer ensuite pendant 24 heures. Après quoi on ajoute de l'eau pour détruire l'excès de chlorure et on fait recristalliser, à plusieurs reprises, dans l'alcool, le produit essoré. F. = 123°.

Analyse (Kjeldahl). Subst. : 0 g. 1832 ; SO₂H₂/g = 0.101 : 18 cm³

N Trouvé 14,12 Calculé pour C₁₀H₁₂O₄N₂ : 14,29

(16) H REITNER, *Monatsh.*, 1894, 15, 674.

(17) R. E. RINDFUSZ, *J. Chem. Soc.*, 1919, 41, 68.

b) *Benzyloxyéthanol* : $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2OH (C_9H_{12}O_2)$.

Cet alcool lui aussi était déjà connu (18), par conséquent nous nous contenterons de résumer, en quelques mots, sa préparation : On fait réagir pendant plusieurs heures le chlorure de benzyle sur le glycolate de potassium dissous au sein d'un excès de glycol. On ajoute ensuite de l'eau et extrait à l'éther. On chasse ensuite l'éther et rectifie le produit. On obtient, avec 90 0/0 de rendement, le benzyloxyéthanol. Ses constantes sont :

$$Eb_{17} : 137-138^\circ \quad d_4^{20} = 1,0640 \quad n_D^{20} = 1,5238$$

Nous avons caractérisé cet alcool par quelques dérivés qui, à notre connaissance, n'avaient pas encore été mentionnés.

1° *Acétate* ($C_{11}H_{14}O_3$).

Nous avons utilisé la méthode à l'anhydride acétique, en présence de pyridine.

Dans un ballon, surmonté d'une ampoule à brome, on met 10 g. de benzyloxyéthanol et 12 g. de pyridine. A l'aide de l'ampoule à brome, on verse ensuite, goutte à goutte, 12 g. d'anhydride acétique, en refroidissant le ballon sous un courant d'eau.

On chauffe alors sur bain-marie pendant 2 h. 1/2 à 3 h. Puis on ajoute de l'eau et chauffe pendant 1/4 d'heure pour détruire l'anhydride acétique en excès, enfin on extrait à l'éther, neutralise au carbonate de sodium et distille. On obtient l'acétate avec un rendement presque quantitatif. C'est un liquide à odeur fruitée, très agréable, rappelant celle de l'acétate de benzyle. Voici ses constantes :

$$Eb_{15} : 145-146^\circ \quad d_4^{18} = 1,0723 \quad n_D^{17} = 1,4979$$

$$R_D \quad Tr. \quad 52,80 \quad \text{Calc.} \quad 52,80$$

Indice de saponification : Subst. : 1 g. 0033

$$KOH(\% = 0,492) : 11 \text{ cm}^3 \quad I. S. Tr. \quad 287 \quad \text{Calculé pour } C_{11}H_{14}O_3 : 288,5$$

2° *Allophanate* ($C_{11}H_{14}O_4N_2$)

Nous avons tenu à caractériser encore cet alcool par son allophanate qui en facilitera aussi l'identification. L'allophanate a été préparé de la même façon que celui du phénoxyéthanol. Il cristallise dans l'alcool. Il se présente sous forme de petites paillettes qui fondent (Maquenne) à 156°.

Analyse (Kjeldahl). Subst. : 0 g. 2020 $SO_2H_2(\% = 0,101) : 16 \text{ cm}^3$

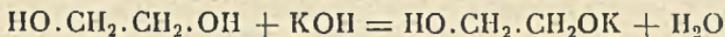
N Tr. 11,20 Calculé pour $C_{11}H_{14}O_4N_2 : 11,72$

(18) S. DANILOV, V. DRYOKHIMTVA., O. MANOKHVA, *Rev. Gen. Mat. Plast.*, 1934, 10, 364.

c) *Phénéthoxyéthanol* $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2OH (C_{10}H_{14}O_2)$.

Pour préparer cet alcool qui, à notre connaissance, n'était pas encore mentionné, nous avons d'abord essayé la méthode qui nous avait si bien réussi dans le cas précédent : à savoir, l'action du dérivé halogéné sur le glycol monopotassique.

1° Dans un excès de glycol (1 molécule $1/2$) nous dissolvons une demi-molécule de potasse en pastilles. Ensuite nous chauffons à $140-150^\circ$, pendant une heure, pour chasser l'eau formée au cours de la réaction :



A ce moment nous ajoutons un peu de cuivre comme catalyseur, puis par petites quantités, du chlorure de phénéthyle, tout en agitant énergiquement. La réaction semble se déclencher très bien (dépôt de ClK). Tout le chlorure de phénéthyle ayant été introduit nous chauffons une $1/2$ heure, puis laissons refroidir le mélange. Ensuite nous filtrons et distillons.

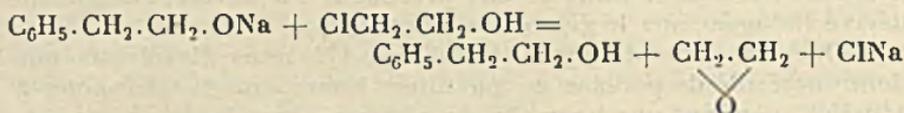
A la distillation, au lieu de l'oxyéthanol attendu, nous trouvons un produit qui passe à $E_{b_{53}}$: $63^\circ,5$ et que nous identifions comme étant du styrolène : ce qui s'explique par le fait qu'en milieu basique (l'alcoolate) le chlorure de phényléthyle perd HCl et se transforme en styrolène. C'est un phénomène analogue à celui qu'a déjà noté S. Sabetay (19) sur la déshydratation du phényléthanol en milieu alcalin, avec production de styrolène. Il faut donc chercher une autre voie.

2° Nous avons songé alors à la méthode utilisant un alcoolate et la chlorhydrine du glycol qui avait si bien marché dans le cas du phénoxyéthanol.

Préparation de l'alcoolate. — Dans un grand ballon à trois tubulures, surmonté d'un réfrigérant et d'un agitateur mécanique, nous introduisons 1 litre de toluène sec et 11,5 g. de sodium métallique. On chauffe jusqu'à ébullition (110°) et, à ce moment, on lance l'agitateur à grande vitesse tout en arrêtant le chauffage. Le sodium se trouve dispersé en gouttelettes extrêmement fines qui, en se solidifiant, forment une poudre. On ajoute à cette poudre l'alcool phényléthylique ($1/2$ molécule) goutte à goutte, tout en agitant. Il se forme immédiatement l'alcoolate en flocons. On réchauffe un peu en immergeant le ballon dans un vase d'eau à $70-80^\circ$.

Action de l'alcoolate sur la chlorhydrine du glycol. — Quand la réaction est finie, ce qui se manifeste par la disparition du sodium, on ajoute un peu de cuivre pulvérisé puis la chlorhydrine de glycol ($1/2$ molécule), lentement. Ensuite on chauffe, tout en agitant, pendant une demi-heure. On chasse alors le toluène et filtre le liquide restant pour le séparer du cuivre et du chlorure de potassium, puis on fractionne sous vide. On récupère ainsi presque

intégralement l'alcool phényléthylique, sauf 2 g. de queues qui passent un peu plus haut. Il s'est formé de l'oxyde d'éthylène, qui en milieu basique, ne se combine que peu ou pas du tout avec l'alcool phényléthylique.



Donc, cette méthode n'est pas non plus applicable dans le cas présent.

Toutefois, si à l'alcoolate chauffé à 100°, dans le toluène, on ajoute tout d'un coup de la chlorhydrique de glycol en léger excès, il se produit une réaction extrêmement violente. En laissant refroidir, filtrant et distillant, nous avons pu remarquer dans ces conditions, la formation d'un peu de phénéthoxyéthanol : Eb₁₅ : 140-142°. Cependant le rendement ne dépasse pas 8 0/0.

3° *Préparation à partir de l'oxyde d'éthylène.* — Cette méthode, qui est utilisée industriellement pour les termes inférieurs, a fait l'objet, comme nous l'avons vu, de nombreux brevets. Nous avons opéré, dans le cas présent, d'après le brevet allemand n° 580.075.

Dans un ballon, on met 220 g. d'alcool phényléthylique, puis 10 g. d'acide phosphorique et on introduit 20 g. d'oxyde d'éthylène. On laisse bouillir à reflux pendant 3 heures. On laisse refroidir, puis neutralise l'acide par le carbonate de sodium. On filtre à la trompe et distille dans le vide.

On obtient : Eb₁₅ : 108° (alcool phényléthylique) 180 g., Eb₁₅ : 108-140° 7 g. Produit attendu, Eb₁₅ : 140-141°, 12 g. Ce qui fait un rendement de 16 0/0 à partir de l'oxyde d'éthylène.

Nous avons alors repris la même expérience, mais en utilisant comme catalyseur l'acide sulfurique. On met en présence :

Alcool phényléthylique, 250 g. ; oxyde d'éthylène 35 g. ; acide sulfurique 10 g.

On laisse bouillir pendant 5 heures. Après quoi on neutralise par le carbonate de sodium et fractionne dans le vide. On obtient :

Eb₁₅ : 108-109° (alcool phényléthylique), 140 g., Eb₁₅ : 110-140°, 10 g., Eb₁₅ : 140-142°, 8 g., Eb₁₅ : 142-200°, 45 g.

Donc la première méthode à l'acide phosphorique nous paraît plus avantageuse. C'est encore celle qui donne le rendement le moins mauvais.

Le phénéthoxyéthanol, soigneusement rectifié, possède les constantes :

$$\text{Eb}_{15} : 140-142^\circ \quad d_4^{16} = 1,0444 \quad n_D^{16} = 1,5179$$

$$\text{R}_D \text{ Tr. } 48,16 \quad \text{Cal. } 47,95$$

Analyse Subst. : 0 g. 2037 CO₂ : 0 g. 5776 H₂O : 0 g. 1521
Tr. C : 72,11 H : 8,30 Calculé pour C₁₀H₁₄O₂ : 72,29 et 8,43

4° Nous avons caractérisé le phénéthoxyéthanol par son acétate et son allophanate.

Acétate ($C_{12}H_{16}O_3$).

Nous avons utilisé la méthode d'acétylation pyridinée, décrite précédemment. On met en présence 6 g. de phénétoxyéthanol et 7 g. de pyridine, puis on verse, goutte à goutte, 7 g. d'anhydride acétique. On chauffe pendant 3 heures puis ajoute de l'eau, et maintient sur bain-marie pendant 15 minutes. On laisse refroidir, épuise à l'éther, neutralise et distille. On a ainsi l'acétate, avec un rendement quantitatif.

Constantes : $E_{b_{18}}$: 150-160° $d_4^{17} = 1,0611$ $n_D^{16} = 1,4987$

R_D Tr. 57,56 Calc. 57,31

Indice de saponification Subst. : 0 gr. 8650 KOH($t = 0,513$) : 8 cm^3

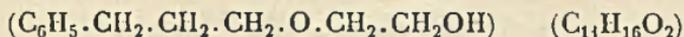
I. S. Tr. 267 Calc. pour $C_{12}H_{16}O_3$: 269

Allophanate ($C_{12}H_{16}O_4N_2$).

On le prépare de la même façon que précédemment, à savoir : On triture en milieu benzénique anhydre, le chlorure d'allophanyle en excès et on ajoute le phénéthoxyéthanol. On abandonne le tout pendant la nuit. On reprend à l'eau et recristallise plusieurs fois dans l'alcool. Point de fusion = 150°.

Analyse (Kjeldahl). Subst. : 0 g. 2825 SO_2H_2 ($t = 0,108$) : 22,5 cm^3

N Tr. 10,87 Calc. pour $C_{12}H_{16}O_4N_2$: 11,11

Phénylpropyloxyéthanol.

Nous avons préparé cet alcool jusqu'ici inconnu à notre connaissance, en faisant agir le chlorure de phénylpropyle sur le glycolate de potassium. A cet effet, il nous a fallu préparer le chlorure de phénylpropyle qui n'est pas un produit commercial. Pour cette préparation nous avons chauffé, au sein du bain-marie, dans une bouteille à parois épaisses fermée hermétiquement, de l'alcool phénylpropylique, pendant 8 heures, avec de l'acide chlorhydrique concentré. Au bout de ce temps, on laisse refroidir et décante la partie surnageante et distille. On obtient ainsi le chlorure de phénylpropyle avec un rendement qui atteint jusqu'à 90 0/0. Comme l'alcool et le chlorure passent sensiblement à la même température, il a été nécessaire pour contrôler la pureté du chlorure d'effectuer un dosage du Cl. Nous avons opéré suivant S. Sabetay et J. Bléger (20).

Résultat : trouvé 17,89 0/0 de chlore, calculé 17,89 0/0.

Dans une solution d'une demi molécule de potasse dans un large excès de glycol, on ajoute une demi molécule de chlorure de phénylpropyle ainsi obtenue. La réaction se déclenche aussitôt. Pour la favoriser, on agite énergiquement et on chauffe à 200° pendant

(20) S. SABETAY et J. BLÉGER, *Bull. Soc. Chim.*, 1930 (4), 45, 114.

une heure. A la fin, on ajoute de l'eau qui dissout la potasse et le glycol en excès. On décante la solution surnageante et distille. On obtient ainsi le phénylpropyloxyéthanol qui passe, sous 18 mm., à 154-155°. Rendement 85 0/0.

Constantes de l'alcool : Eb₁₈ : 154-155° $d_{4}^{25} = 1,0179$ $n_{D}^{20} = 1,5140$

R_D Tr. 52,86 Calc. 52,57

Analysc. Subst. : 0 g. 2140 CO₂ : 0 g. 5734 H₂O : 1693

Tr. C : 73,10 H : 8,30 Calc. pour C₁₁H₁₆O₂ : 73,33 et 8,88

Comme dérivés caractéristiques, nous avons préparé l'acétate et l'allophanate.

Acétate (C₁₃H₁₈O₃).

L'acétate a été préparé suivant la méthode d'acétylation rapide de S. Sabetay (21). A l'alcool en question (5 g.) on ajoute un excès de 20 g. d'un mélange consistant en une partie en volume d'acide phosphorique et de 9 parties d'anhydride acétique. Immédiatement il se produit un échauffement qui s'accroît encore si on agite. Si la température tend à dépasser 50° on refroidit. Si elle ne l'atteint pas on chauffe légèrement sur bain-marie. Au bout de 20 minutes on ajoute 50 cm³ d'eau et on chauffe pendant 10 minutes pour détruire l'excès d'anhydride. On décante soigneusement l'acétate qui surnage, on le lave encore avec une solution de bicarbonate de sodium, sèche sur sulfate de sodium et distille. Rendement quantitatif.

Constans. Eb₁₈ : 170-171° $d_{4}^{17} = 1,0370$ $n_{D}^{17} = 1,4041$

R_D Tr. 62,37 Calc. 61,93

Indice de saponification. Subst. : 0 g. 9385 KOK ($\eta = 0,518$) : 8,1 cm³

J. S. Tr. : 251 Calc. pour C₁₃H₁₈O₃ : 252,2

Allophanate (C₁₃H₁₈O₄N₂).

L'allophanate a été préparé par la voie habituelle :

Cristaux blancs obtenus par cristallisation dans l'alcool, F. = 131°.

Analyse (potasse glycérolique) (2) Subst. : 0 g. 0924 SO₂H₂ ($\eta = 0,1128$) : 6,3 cm³

N Tr. 10,70 Calc. pour C₁₃H₁₈O₄N₂ : 10,52

§ 2. Radical aliphatique.

Les méthodes ci-dessus qui ont réussi plus ou moins bien dans la série arylaliphatique, nous avons voulu les appliquer à quelques membres supérieurs de la série aliphatique. Or, aucune n'a réussi, sauf celle qui consiste à faire agir les iodures d'alcyle sur le glycolate de potassium à l'autoclave et encore, à la condition de porter la température à 300° pendant plusieurs heures. Il existe notam-

(21) S. SABETAY, *C. R.*, 1934, 199, 1419.

(22) L. PALFRAY, S. SABETAY et S. ROVIRA, *C. R.*, 1939, 209, 483. — ROVIRA, *C. R.*, 1939, 209, 754.

ment un brevet de Heinkel (mentionné dans la première partie) qui consiste à préparer les alcoxyéthanol où R est une chaîne aliphatique en C_{11} , C_{12} , C_{14} ou C_{16} en faisant agir les chlorures d'alcoyle sur le glycol à des températures et pressions élevées. Cela nécessite un appareillage assez spécial. Faute de l'avoir à notre disposition, nous avons simplement employé les iodures.

Ces iodures ont été préparés facilement à partir des alcools par chauffage avec la quantité théorique d'iode et un peu de phosphore rouge. Ils ont été purifiés par distillation.

Dodecyloxyéthanol (Lauryloxyéthanol) ($C_{14}H_{30}O_2$).

On chauffe pendant 8 heures, à 300° , à l'autoclave, un quart de molécule d'iodure de lauryle avec 15 g. de potasse en pastilles dissoute dans 60 g. de glycol. Après refroidissement, on ajoute de l'eau. Il se sépare une couche supérieure qui se solidifie et qu'on fait cristalliser dans l'alcool étendu : F. = 51° .

Analyse. Subst. : 0 g. 2134 CO_2 0 g. 7579 H_2O 0 g. 2678
Tr. C 78,30 H 13,95 Calc. pour $C_{14}H_{30}O_2$: 78,50 et 14,02

A cause des difficultés de la préparation, qui exige un chauffage prolongé à 300° , nous avons obtenu le produit en trop petite quantité pour pouvoir préparer des dérivés caractéristiques.

B. — *Discussion des différentes méthodes de préparation.*

§ 1. *A partir de la chlorhydrine de glycol.*

Cette méthode était la meilleure pour la préparation des aryloxyéthanol. Elle donne des rendements satisfaisants et la manipulation en est facile. Mais si on veut l'utiliser dans le cas des arylalcoxyéthanol, les rendements deviennent très médiocres et elle perd tout son intérêt.

§ 2. *Action de l'halogénure d'alcoyle, sur le dérivé monopotassique du glycol.*

C'est elle qui est la méthode de choix pour la préparation de la plupart des arylalcoxyéthanol. Les rendements sont élevés et la marche de la réaction est facile.

Mais pas plus que la précédente, elle ne convient dans le cas des alcools aliphatiques lourds. La réaction ne s'effectue pas, même si on remplace les chlorures par les bromures. Il faut utiliser les iodures et même, dans ce cas, chauffer à l'autoclave pendant plusieurs heures, à 300° .

§ 3. *Méthode à l'oxyde d'éthylène.*

Cette méthode est celle qui convient le mieux dans le cas d'un alcool facilement déshydratable (phényléthylique). Pour les autres

elle ne devient avantageuse que si on possède un appareillage permettant la récupération de l'oxyde d'éthylène, étant donné que les rendements par rapport à l'oxyde d'éthylène ne sont pas élevés.

C. — Etude de quelques propriétés spécifiques.

§ 1. Action de l'acide iodhydrique.

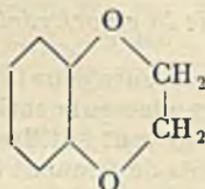
Nous avons pensé qu'on pourrait appliquer à nos oxyéthanolis une méthode de dosage très simple, celle du groupe éthyloxy par IH.

Nous avons donc soumis ces alcoxyéthanolis à l'action de l'acide iodhydrique concentré dans l'appareil de Zeisel (modifié par L. Palfray) (23) qui sert, comme on sait, à doser les groupes éthyloxy et méthoxy en les transformant en iodure de méthyle ou d'éthyle. Nous avons opéré exactement de la même façon qu'avec un étheroxyde simple. La réaction semble très bien marcher et finir normalement. Mais nous trouvons seulement environ 39 0/0 de l'éthyloxy théorique, soit environ les 2/5. Prenons l'exemple du benzyloxyéthanol.

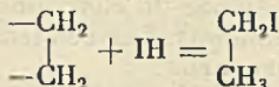
Résultats et explications :

Dosage du groupe éthyloxy (Zeisel). — Subst. : 0,2133 g.; $\text{NO}_3\text{Ag} \frac{n}{10}$: 5,4 cm^3 .
D'où : OC_2H_5 , 11,5; calc. 29,6.

Ce résultat rappelle beaucoup celui que S. Sabetay et G. Sandulesco ont obtenu en soumettant l'éther éthylénique de la pyrocatechite :



à l'action de IH dans l'appareil Zeisel. Ils obtenaient un précipité de IAg qui correspondait à 42 0/0 de la quantité théorique d'iodure d'éthyle qui aurait dû prendre naissance d'après l'équation :



§ 2. Essais d'oxydation.

Nous avons soumis les alcoxyéthanolis à l'oxydation, en vue d'obtenir les aldéhydes correspondants, qui étaient l'objet partiel de notre travail.

(23) L. PALFRAY, *La documentation scientifique*, 1935, 4, 3,

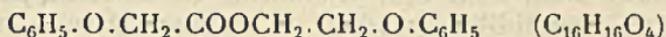
(24) S. SABETAY et G. SANDULESCO, *Bull. Soc. Chim.*, 1923, 43, 905.

a) *Phényloxyéthanol.*

Nous avons commencé par le phényloxyéthanol. Comme oxydant nous avons utilisé le mélange chromique classique. Nous avons obtenu ainsi l'aldéhyde phénoxyacétique, mais avec des rendements médiocres, comme on va le voir.

Marche des essais :

On fait un mélange de 20 g. de bichromate de potassium, 25 cm³ d'acide sulfurique et 200 cm³ d'eau. On laisse refroidir et ajoute en une fois, 30 g. de phénoxyéthanol. On agite vigoureusement, le mélange s'échauffe mais on le refroidit pour ne pas dépasser 20-25°. Immédiatement, on perçoit une odeur intense verte d'aldéhyde phénoxyacétique. On laisse au contact pendant 20 minutes, puis on ajoute de l'éther et décante. On répète l'extraction deux fois encore. Les solutions étherées sont lavées plusieurs fois avec une solution de bicarbonate de sodium, puis avec de l'eau, puis séchées sur sulfate de sodium. On chasse l'éther et distille le résidu. C'est d'abord l'aldéhyde qui passe, puis l'alcool. Le rendement en aldéhyde atteint 20 0/0. Au fond du ballon, il reste un corps solide qui après plusieurs recristallisations dans l'alcool fond à 86° (Maquenne). Nous avons identifié ce corps comme étant le phénoxyacétate de phénoxyéthyle.



Indice de saponification. Subst. : 0 g. 3140 KOH ($\delta = 0,500$) : 1,15 cm³

I. S. Tr. 204 Calc. pour C₁₆H₁₆O₄ : 206

Analysc. Subst. : 0 g. 2027 CO₂ 0 g. 5221 H₂O 0 g. 1311

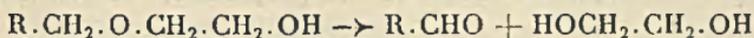
Tr. C 70,40 H 5,71 Calc. pour C₁₆H₁₆O₄ : 70,38 et 5,88

Sa présence s'explique par le fait qu'une partie de l'aldéhyde s'est oxydée en acide phénoxyacétique, lequel a réagi sur l'alcool non oxydé et l'a estérifié.

L'aldéhyde phénoxyacétique a été identifié par sa semicarbazone, F. = 145°. Par fusion mélangée avec la semicarbazone obtenue par Rotbart (25), on n'a pas remarqué d'abaissement du point de fusion.

b) *Autres alcoxyéthanol.*

Nous avons voulu étendre l'oxydation aux autres alcoxyéthanol à poids moléculaire élevé, tels que benzyloxyéthanol, phénéthoxyéthanol et même phénylpropyloxyéthanol. Mais nos efforts n'ont pas abouti. La fonction alcool s'est bien oxydée en aldéhyde, mais la fonction éther-oxyde, d'une extrême sensibilité s'est rompue, par un mécanisme inverse de celui de la condensation génératrice :



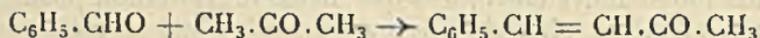
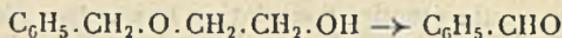
(25) M. ROTBART, *Ann. Chim.*, 1934, 22, 489.

Ainsi, à partir du *benzyloxyéthanol*, nous avons toujours obtenu l'aldéhyde benzoïque (identifié par fusion mélangée de sa semicarbazone, F. = 237°); à partir du *phénéthoxyéthanol*, l'aldéhyde *phénylacétique* (identifié de la même façon) et ainsi de suite.

Si on prend un oxydant plus énergique, ce n'est plus l'aldéhyde qu'on trouve, mais seulement l'acide correspondant. La fragilité de la fonction éther-oxyde, en milieu oxydant, est extrêmement marquée, même si ce milieu est neutre ou basique. Nous avons en effet essayé l'oxydation chromique simple ou en milieu acétique, l'eau oxygénée, le permanganate, le bioxyde de plomb, l'acide nitrique, le nitrate de plomb, l'oxyde d'argent, la déshydrogénation sur nickel ou cuivre.

Ces méthodes d'oxydation et même les moins brutales d'entre elles se manifestant ainsi comme trop violentes, nous avons pensé à une autre qui peut être considérée comme extrêmement douce; celle de l'échange fonctionnel, déjà employé avec succès dans des cas très délicats. Nous avons donc utilisé, suivant R. V. Oppenauer (26), le butylate d'aluminium tertiaire. Pour cela, on prend 20 g. de l'alcool à oxyder que l'on dissout dans 600 cm³ de benzène anhydre. On ajoute 450 cm³ d'une solution de butylate d'aluminium tertiaire, dans le benzène (11 g. de butylate pour 100 de benzène) et 200 cm³ d'acétone anhydre. Les produits doivent être introduits dans l'ordre indiqué ci-dessus. On fait bouillir à reflux (le réfrigérant étant muni d'un tube à chlorure de calcium, pour éviter toute trace d'humidité), pendant 11 heures. Ensuite on laisse refroidir et verse de l'eau froide dans le mélange, puis on le transpose dans une ampoule à décanter et ajoute une solution, faite à l'avance, de 135 cm³ d'acide sulfurique à 50 0/0 et 1350 cm³ d'eau. On décante la solution benzénique et lave les eaux-mères, deux fois, avec 350 cm³ de benzène. Les solutions benzéniques réunies sont lavées, une fois avec 250 cm³ de soude normale, puis avec de l'eau distillée, jusqu'à neutralité de l'eau de lavage. On sèche les solutions benzéniques sur sulfate de sodium, filtre et chasse le benzène sous pression réduite. Or, dans le cas du benzyloxyéthanol, au lieu de l'oxyaldéhyde attendu, nous avons trouvé la benzylidène-acétone, que nous avons caractérisé par sa semicarbazone, identifiée par fusion mélangée avec la semicarbazone de la benzylidène-acétone pure.

Donc, même dans ces conditions, la fonction éther-oxyde s'est rompue et l'aldéhyde benzoïque libéré s'est condensé avec l'acétone.

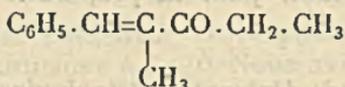


Nous avons repris le même essai, non plus avec l'acétone, mais avec la propione, parce que, suivant une publication toute récente de Haworth et collaborateurs (27) la propione ne se condense pas

(26) R. V. OPPENAUER, *Rec. Trav. Chim, Pays-Bas*, 1937, 56, 137.

(27) E. HAWORTH, I. M. HEILBRON, W. E. JONES, A. L. MORRISON et J. B. POLNA, *J. Chem. Soc.*, 1939, p. 128.

facilement avec les aldéhydes en pareille circonstance. Nous avons donc remplacé l'acétone par la propione. Mais là encore il y a eu rupture de l'alcoxyéthanol avec formation d'aldéhyde benzoïque qui s'est condensé avec la propione et nous a donné la benzyldènepropione, en dépit de l'affirmation de Haworth.



Ce corps a été caractérisé par sa semicarbazone (28). F. = 183°.

Conclusion : La fragilité de la fonction éther-oxyde de nos alcoxyéthanol est telle que nous n'avons pu obtenir les alcoxyéthanol à poids moléculaire élevé par oxydation des alcools correspondants, sauf pour celui qui dérive du phénol.

(Laboratoire de M. le Professeur Palfray;
Institut Catholique de Paris.)

N° 15. — Ethers et esters du glycol et de l'aldéhyde glycolique ; II° mémoire ; par Alexandre HALASZ et Santiago ROVIRA.

(27.8.1940.)

Dans le mémoire précédent nous avons étudié les éthers du glycol.

Ici nous ajoutons l'étude de deux nouveaux éthers de l'aldéhyde glycolique.

Ensuite nous passons aux esters de ce même glycol et par voie d'oxydation aux esters correspondants de l'aldéhyde glycolique.

1. — Synthèse de quelques nouveaux éthers de l'aldéhyde glycolique (alcoxyéthanol).

Devant l'échec de nos tentatives en vue d'obtenir les alcoxyéthanol à radical arylaliphatique, par oxydation des alcools correspondants, nous avons cherché à tourner la difficulté et à obtenir directement l'oxyaldéhyde à partir de son acétal, c'est-à-dire, en somme, à reprendre la méthode antérieurement utilisée avec succès dans un grand nombre de cas par L. Palfray, S. Sabetay et M. Rotbart (1) et à l'appliquer en particulier à l'obtention de quelques nouveaux oxyaldéhydes dont on pouvait penser, *a priori*, à cause de l'alcool de départ, qu'ils ne seraient pas sans intérêt au point de vue odeur.

Nous avons choisi pour cela, deux alcools de structure différente,

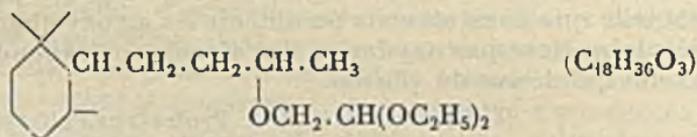
(28) D. VORLÄNDER, *Ann.*, 1897, 294, 297.

(1) S. SABETAY, *Bull. Soc. Chim.*, 1929, 45, 1161. — S. SABETAY et D. MIRA, *C. R.*, 1932, 194, 617. — L. PALFRAY, S. SABETAY et M. ROTBART *C. R.*, 1933, 196, 1505. — M. ROTBART, *C. R.*, 1933, 196, 2013 et 1933, 197, 1225.

l'un où la fonction est aliphatique : le tétrahydroionol (2), l'autre où elle est cyclanique : le menthol. Ces deux alcools étant doués d'odeurs caractéristiques, il était intéressant de voir le sens et l'intensité de la variation d'odeur qu'apporterait la fonction oxyaldéhyde. D'autre part, le mode opératoire, valable pour ces deux exemples, devrait valoir pour la préparation d'aldéhydes similaires.

A. — *Oxyaldéhyde dérivant du tétrahydroionol* ($C_{14}H_{26}O_2$).

§ 1. *Préparation de l'oxyacétal.*



Dans un ballon à trois tubulures de un litre et demi à deux litres on met environ un litre de toluène, desséché sur sodium. On y ajoute 11 g. (1/2 atome) de sodium métallique. Le ballon est muni d'un réfrigérant à reflux, d'un thermomètre et, au centre, d'un agitateur mécanique qui plonge presque au fond du ballon. On chauffe le ballon, lorsque le toluène commence à bouillir, on lance l'agitateur à grande vitesse et on arrête le chauffage. Par l'agitation le liquide est projeté en particules très fines qui, par refroidissement, se solidifient, et nous donnent du sodium en poudre.

Ensuite, nous ajoutons, par petites portions, 100 g. de tétrahydroionol pur. L'alcoolate commence à se former immédiatement. On continue l'agitation mécanique jusqu'au moment où on n'aperçoit plus de sodium métallique. Afin d'accélérer la réaction, on chauffe à 70-80° par immersion du ballon dans l'eau chaude. Au bout de deux heures, la réaction est complètement terminée et on a du tétrahydroionolate de sodium qui se présente sous forme de petits flocons au sein du toluène. A ce moment, on ajoute une demi-molécule, 80,5 g. de bromacétal et un peu de cuivre pulvérisé comme catalyseur.

On laisse bouillir à reflux. Au bout de six heures, on chasse le toluène, ajoute un large excès (120 g.) de bromacétal pour fluidifier et met à l'autoclave, où l'on chauffe pendant 8 heures à 170-175°. Après refroidissement, on ajoute de l'eau au mélange réactionnel, filtre à la trompe pour éliminer le cuivre et décante la couche toluénique. On la sèche sur sulfate de sodium et distille. On sépare ainsi une portion toluénique, une certaine quantité de bromacétal récupéré, ensuite à 134-140°, sous 15 mm. du tétrahydroionol qui n'a pas réagi, enfin 35 g. de l'oxyacétal attendu qui passe à 182-184° sous 15 mm. Il reste, comme produit de queue, une trentaine de grammes, ce qui fait un rendement de 35 0/0 en oxyacétal.

L'oxyacétal, redistillé, possède les constantes suivantes :

(2) L. PALFRAY, S. SABETAY et J. KANDEL, *C. R.*, 1936, 203, 1376.

Eb_{15} 178-180° $d_4^{15} = 0,9282$ $n_D^{18} = 1,4560$ R_D Tr. 88,57 Calc. 88,02

Analyse (Zeisel). Subst. : 0,3965 NO_3Ag $n/10$ 25 cm^3 , 60 OC_2H_5
Tr. 29,70 Calc. pour $C_{11}H_{22}O_2$ 29,30

§ 2. Hydrolyse de l'oxyacétal.

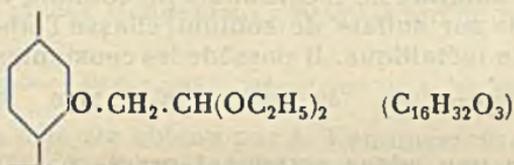
Nous avons préparé l'aldéhyde correspondant en hydrolysant l'acétal par l'acide sulfurique à 5 0/0. Nous avons opéré de la manière suivante : on chauffe pendant une heure, au bain-marie, 20 g. d'oxyacétal avec 50 cm^3 d'une solution à 5 0/0 d'acide sulfurique ; on laisse refroidir, puis épuise à l'éther. On lave la solution étherée avec une solution saturée de bicarbonate de sodium, sèche sur sulfate de sodium et chasse l'éther. On distille, sous vide, au bain métallique ; le corps obtenu passe à 147-148° sous 12 mm. Ses constantes sont :

$n_D^{20} = 1,4782$ $d_4^{20} = 0,9806$ R_D Tr. 70,80 Calc. 70,92

Il réduit le nitrate d'argent ammoniacal, recoloré la fuchsine bisulfitée. Nous n'avons pas pu obtenir sa semicarbazone. Il possède une odeur aldéhydique très agréable, rappelant celle des aldéhydes gras et ne ressemblant pas du tout à l'odeur de cèdre du tétrahydroionol de départ.

B. — Aldéhyde dérivant du menthol ($C_{12}H_{22}O_2$).

§ 1. Préparation de l'oxyacétal.



Pour la préparation du mentholate de sodium, à la place de sodation directe, nous avons opéré par la méthode dite de déplacement. Cette méthode qui consiste à déplacer, de son alcoolate, l'alcool léger par un alcool plus lourd, a été mentionné pour la première fois par de Forcrand (2), mais elle a été généralisée aux alcools lourds et aux alcools employés en parfumerie par S. Sabetay et J. Bléger (3).

Nous avons opéré de la manière suivante : à cinq molécules d'alcool éthylique absolu on ajoute 11,5 g. de sodium ; immédiatement l'éthylate se forme avec grande effervescence ; après quoi on ajoute une demi-molécule de menthol et on commence à chauffer, sous vide, le mélange immergé dans un bain d'eau. Immédiatement

(2) DE FORCRAND, *Ann. Chim. Phys.* 1890, 6, 433.

(3) S. SABETAY, *Bull. Soc. Chim.*, 1929, 45, 1161. — S. SABETAY et J. BLÉGER, *Bull. Soc. Chim.*, 1930, 47, 214.

ment, l'éthanol en excès distille, puis le menthol remplace au fur et à mesure l'alcool éthylique de son alcoolate. Au bout de quelques heures, on peut considérer la réaction comme terminée; à ce moment, le mentholate de sodium se présente sous forme d'une masse jaunâtre solide. On arrête le chauffage et brise les morceaux d'alcoolate, puis on les introduit dans l'autoclave avec un excès de bromacétal (une molécule), et un peu de cuivre. On chauffe alors pendant huit heures à 180° environ. On laisse refroidir et ajoute de l'eau pour dissoudre le bromure de sodium formé. On filtre sur Büchner et décante la couche surnageante, que l'on sèche sur sulfate de sodium. Par distillation, on récupère une partie du bromacétal, puis le menthol non attaqué et finalement on recueille l'oxyacétal du menthol avec un bon rendement (75 0/0).

Après rectification soignée, l'acétal présente les constantes suivantes :

$E_{b,10}$ 154-155° $n_D^{18} = 1,4460$ $d_4^{25} = 0,9178$ R_D Tr. 79,12 Calc. 78,81 $\alpha_D = -64^{\circ} 44'$

Analyse (Zeisel). Subst. : 0 g. 1930 NO_3Ag $n/10$: 14,4 cm^3

OC_2H_5 Tr. 33,4 Calc. pour $C_{10}H_{20}O_3$ 33,10

§ 2. Hydrolyse de l'oxyacétal.

Nous avons hydrolysé cet acétal par l'acide sulfurique à 20 0/0 en chauffant une heure au bain-marie. L'aldéhyde est assez robuste, puisqu'il ne semble pas s'altérer dans ces conditions et la fonction éther-oxyde ne se coupe pas, ce qui contraste absolument avec ce que nous avons observé dans les cas précédents. Au bout d'une heure de chauffage, on épuise à l'éther, puis lave la solution étherée avec une solution de bicarbonate de sodium, et enfin avec de l'eau. On sèche sur sulfate de sodium, chasse l'éther et distille l'aldéhyde au bain métallique. Il possède les constantes suivantes :

$E_{b,12}$ 125-127° $n_D^{17} = 1,4660$ $d_4^{18} = 0,9630$ R_D Tr. 56,95 Calc. 57,07

Cet aldéhyde a une odeur nettement grasse ne rappelant pas beaucoup le menthol de départ. Il nous a donné une semicarbazone qui, recristallisée dans l'alcool, fond à 156-157° (Maquenne).

Analyse (Veibel) Subst. 0 g. 1837 SO_2H_2 ($t = 0,101$) 5,8 cm^3

N Tr. 5,33 Calc. pour $C_{11}H_{22}O_2N_2$ 5,49

Conclusion. — A partir de deux alcools à odeur puissante et nettement caractérisée, on a obtenu les aldéhydes oxyglycoliques correspondants. Leur odeur est tenace, mais elle diffère notablement de celle de l'alcool de départ et ne la rappelle guère. Donc le groupement aldéhydique exerce sur l'odeur une influence bien plus grande, capable de masquer celle du reste alcoxy.

II. — Monoesters du glycol.

Parmi les monoesters du glycol que nous décrivons ici, plusieurs avaient déjà été obtenus, mais n'avaient été que sommairement

décrits. Nous les avons donc préparés de nouveau, d'autant plus que notre but n'était pas seulement d'en compléter l'étude mais surtout de les transformer, par oxydation, en aldéhydes correspondants, et voir si la fonction monoester du glycol se prêterait mieux que la fonction éther à cette oxydation.

Comme on le verra par la suite la méthode de préparation doit tenir compte de la *force* de l'acide. Seul l'acide formique se combine directement avec l'oxyde d'éthylène, l'acide acétique exige l'influence d'un catalyseur. Avec les acides plus lourds et déjà avec l'acide butyrique nous avons dû recourir à l'action de la chlorhydrine du glycol sur le sel de l'acide. Pour la commodité de l'exposé, nous distinguerons deux groupes de monoesters du glycol : 1° ceux qui dérivent des acides aliphatiques ; 2° ceux qui dérivent d'acides aryliques ou arylaliphatiques.

A. — Monoesters du glycol dérivant d'acides aliphatiques.

§ 1. Formiate du glycol ($\text{HCOOCH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$ ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$)).

A un grand excès (250 g.) d'acide formique pur, nous ajouterons goutte à goutte, 50 g. d'oxyde d'éthylène (4) tout en agitant énergiquement. La réaction se déclenche immédiatement, ce qui se manifeste d'ailleurs par un échauffement notable. A ce moment, on refroidit un peu afin de modérer la réaction. Quand tout l'oxyde d'éthylène a été introduit on chauffe une heure au bain-marie puis on fractionne. Nous isolons de cette façon d'abord l'acide qui n'a pas réagi et qui est entièrement récupéré, ensuite 76 g. de monoformiate du glycol. Rendement : 80 0/0. Liquide inodore. Ses constantes sont :

$E_{b_{760}}$ 179-180° $d_{15}^{18} = 1,1915$ $n_D^{18} = 1,4130$ R_D Tr. 18,85 Calc. 19,23

Ce corps a déjà été obtenu par A. Henninger (6) mais il n'a donné que $E_{b_{760}}$: 179-180°. Pour en faire un dérivé caractéristique en vue de son identification, nous avons préparé l'allophanate, qui n'avait pas encore été mentionné. Nous avons opéré par la voie habituelle en faisant réagir le chlorure d'allophanyle sur l'alcool. Cet allophanate se présente sous forme de petites paillettes blanches qui, après recristallisation dans le benzène, fondent à 151° (Maquenne).

Analyse (potasse glycérolique) Subst. 0 g. 2325 SO_2H_2 ($t = 0,101$) 25,6 cm³
N Tr. 15,70 Calc. pour $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_5\text{H}_2$ 15,90

§ 2. Acétate $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$ ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$).

Cet ester fut obtenu pour la première fois par H. W. Atkinson (7). Il est d'ailleurs maintenant préparé commercialement et utilisé

(4) Brev. ang. n° 265 223 et 271.169.

(5) Brev. all. n° 515.306.

(6) A. HENNINGER, *Ber.* 1874, 7, 263.

(7) H. W. ATKINSON, *Ann.*, 1859, 109, 232.

comme solvant, mais il y avait lieu de voir si l'acide acétique réagirait de la même façon que l'acide formique sur l'oxyde d'éthylène. Or, si on opère de la même façon que précédemment, c'est-à-dire en mettant en contact l'oxyde d'éthylène et l'acide acétique, on remarque immédiatement que la réaction ne se déclenche pas (pas d'échauffement). A la distillation, on ne recueille pas de monoacétate du glycol. Pour favoriser la réaction, il est indispensable d'opérer en présence d'un catalyseur. Nous avons utilisé pour cela l'acide sulfurique. Si donc à 250 g. d'acide acétique additionné de 5 g. d'acide sulfurique on ajoute, goutte à goutte, 50 g. d'oxyde d'éthylène, on observe un échauffement immédiat. Après addition de tout l'oxyde d'éthylène, on chauffe au bain-marie, pendant une heure, puis on fractionne. On obtient ainsi 80 g. de monoacétate de glycol. Rendement 68 0/0. C'est un liquide inodore.

Constantes : Eb.₇₆₀ 187-189° $d_4^{20} = 1,1090$ $n_D^{18} = 1,4175$ R_D Tr. 23,86 Calc. 23,83

Pour le caractériser, nous avons préparé, par la voie habituelle, son allophanate qui n'avait pas encore été décrit. La solution benzénique l'abandonne à l'état de cristaux fondant à 164° (Maquenne).

Analyse (potasse glycérolique). Subst. 0 g. 2029 SO_2H_2 ($t = 0,101$) 21,2 cm³
N Tr. 14,75 Calc. pour $C_6H_{10}O_3N_2$ 14,72

§ 3. *Butanoate* $CH_3CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOCH_2 \cdot CH_2OH$ ($C_6H_{12}O_3$).

Cet alcool a été mentionné pour la première fois par M. Lourenço (8). Mais cet auteur n'a donné que le point d'ébullition, par conséquent il nous a paru indispensable d'en reprendre la préparation. Nous avons dû constater qu'à mesure que le poids moléculaire de l'acide s'élève, l'oxyde d'éthylène réagit de plus en plus paresseusement et qu'il est nécessaire d'opérer sous pression ou mieux d'utiliser une autre méthode, notamment celle qui consiste à faire réagir la monochlorhydrine du glycol sur un sel de l'acide.

Pour préparer le butanoate, nous avons donc opéré de la manière suivante : on prend 50 g. de butanoïque, on y verse un peu d'eau, puis de la potasse jusqu'à neutralité. Ensuite, on ajoute deux ou trois gouttes d'acide en excès et on évapore à sec. Le butanoate de potassium étant introduit dans un Erlenmeyer, avec un peu de cuivre en poudre, on y ajoute un excès de monochlorhydrine du glycol (66 g. au lieu de 48) et chauffe au bain-marie pendant 3 heures. On laisse refroidir, ajoute de l'eau, puis fait une extraction à l'éther. Dans la partie aqueuse, on peut récupérer l'acide qui n'a pas réagi. La partie étherée est lavée deux fois avec une solution de carbonate de sodium à 10 0/0, pour éliminer l'acide qui peut encore subsister à l'état libre. Après quoi, on fait un seul lavage à l'acide chlorhydrique à 10 0/0 pour enlever le carbonate de sodium qui pourrait provoquer une saponification partielle. On sèche sur sulfate de sodium, chasse l'éther et rectifie sous vide.

(8) M. LOURENÇO, *Ann.*, 1848. 67, 267.

On obtient de cette façon 36 g. de monobutanoate. Rendement : 55 0/0. A côté du monoester, il se forme un peu de diester, surtout si on a élevé la température de réaction. Voici les constantes de cet ester-alcool :

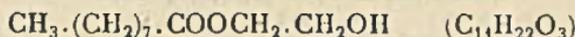
Eb., 98-100° $n_D^{18} = 1,4303$ $d_4^{18} = 1,0321$ R_D Tr. 33,03 Calc. 33,09

Il possède une faible odeur rapelant celle de l'acide butyrique.

Nous avons tenu à caractériser cet alcool par son allophanate, qui a été préparé par le procédé habituel et qui recristallisé dans l'oxyde de butyle, fond à 142° (Maquenne).

Analyse (potasse glycérolique). Subst. 0 g. 2414 SO_2H_2 ($t = 0,101$) 21,8 cm³
N Tr. 12,78 Calc. pour $C_8H_{14}O_3N_2$ 12,85

§ 4. Monononanoate (pélargonate).



A notre connaissance, cet alcool n'avait pas été mentionné, jusqu'à présent dans la littérature. Nous l'avons préparé par la même voie que le butanoate.

On prend 20 g. d'acide nonylique pur, puis on ajoute 7,7 g. de potasse en pastilles et un peu d'eau. On évapore jusqu'à siccité et met le sel dans un Erlenmeyer. On ajoute 22 g. de monochlorhydrine du glycol. On chauffe plusieurs heures au bain-marie, puis on ajoute de l'eau et extrait à l'éther. On lave la solution éthérée avec du carbonate de sodium, puis avec de l'acide chlorhydrique dilué. On chasse l'éther et fractionne dans le vide. On isole ainsi 10 g. de monononanoate. Rendement : 41 0/0.

Constantes: Eb., 143-144° $n_D^{19} = 1,4401$ $d_4^{17} = 0,9616$ R_D Tr. 51,63 Cai. 51,56

Indice de Saponification. Subst. 0 g. 9610 KOH ($t = 0,513$) 9,2 cm³
I. S. Tr. 276 Calc. pour $C_{11}H_{22}O_3$ 277,2

Allophanate. — Par cristallisation dans l'oxyde de butyle, on l'isole en paillettes blanches, fondant à 142° (Maquenne).

Analyse (potasse glycérolique). Subst. 0 g. 1975 SO_2H_2 ($t = 0,101$) 13,7 cm³
N Tr. 9,72 Calc. pour $C_{13}H_{24}O_3N_2$ 9,80

B. — Monoesters du glycol dérivant d'acides aryliques ou arylaliphatiques.

§ 1. Benzoate. $C_6H_5 \cdot COOCH_2 \cdot CH_2OH$ ($C_9H_{10}O_3$).

Ce corps a déjà été mentionné dans un brevet de Bayer et C°.

Nous l'avons préparé de la façon habituelle, c'est-à-dire en faisant réagir la monochlorhydrine du glycol sur le benzoate de potassium. A partir de 50 g. d'acide benzoïque, 23 g. de potasse et 66 g. de

chlorhydrique du glycol, nous obtenons 22 g. en monobenzoate. Rendement : 33 0/0. Dans cette réaction il se forme, à côté du monobenzoate, beaucoup de dibenzoate. En outre, pour purifier les produits, il faut rectifier très soigneusement, étant donné qu'il se forme un azéotrope entre le monoester et la monochlorhydrique du glycol et que de ce fait la chlorhydrique est difficile à éliminer. L'alcool abandonné à lui-même cristallise en magnifiques cristaux.

Eb.₄ 156° F 36-37° (Maquenne)

Indice de saponification : Subst. 0 g. 7882 KOH (t = 0,500) 9,48 cm³

I. S. Tr 342 Calc. pour C₉H₁₀O₂ 347

L'allophanate se présente sous forme de cristaux blancs qui, recristallisés dans l'alcool, fondent à 179-180° (Maquenne).

Analyse (potasse glycérologique) Subst. 0 g. 2350 SO₂H₂ (t = 0,101) 18,4 cm³

N tr. : 11,07; Calc. pour C₁₁H₁₃O₂N₂ : 11,11.

§ 2. Phénylacétate. C₆H₅.CH₂.COOCH₂.CH₂OH (C₁₀H₁₂O₃).

Comme le précédent, ce corps a déjà été mentionné dans un brevet de Baeyer et Co (10) où on ne donne que le point d'ébullition. Afin de compléter les constantes, nous l'avons donc préparé de nouveau, par la même voie que le benzoate, c'est-à-dire en faisant réagir le sel d'acide sur la monochlorhydrique du glycol. A partir de 50 g. d'acide et de 58 g. de monochlorhydrique on obtient 20 g. de monophénylacétate du glycol. Le rendement n'est donc que de 29 0/0. C'est en effet le diphénylacétate (F = 48°) E₁₅ = 230-240° qui se forme principalement. Le monophénylacétate est un liquide sans odeur. Ses constantes sont :

Eb.₁₃ 163-166° n_D¹⁸ = 1,5228 d₄¹⁵ = 1,1435 R_D Tr. 47,93 Calc. 47,96

Indice de saponification : Subst. 0 g. 7703 KOH (t = 0,300) 4,18 cm³.

I. S. Tr. 321 Calc. pour C₁₀H₁₂O₃ 312

L'allophanate après cristallisation dans l'alcool, fond à 157-158° (Maquenne).

Analyse (potasse glycérologique). Subst. 0 g. 2240 SO₂H₂ (t = 0,101) 16,7 cm₃

N Tr. 10,52 Calc. pour C₁₁H₁₄O₂N₂ 10,52

Conclusion

1° A part les monoesters du glycol qui correspondent aux acides formique et acétique, la meilleure méthode de préparation des autres est celle qui consiste à faire réagir la chlorhydrique du glycol sur le sel de potassium de l'acide. Il se forme aussi en général le diester, dans une proportion qui croît avec la température de réaction. Dans le cas des acides arylaliphatiques, cette formation du diester tend même à devenir la réaction principale.

2° La plupart des monoesters que nous avons mentionnés sont

liquides à la température ordinaire, sauf le monobenzoate qui est solide. Ces esters sont inodores ou très faiblement odorants comme le butanoate. On voit donc que le groupement OH a une influence affaiblissante sur l'odeur, car les esters $R.COCH_2.CH_3$ sont tous odorants, tandis que les esters $R.COCH_2.CH_2OH$ le sont très peu ou pas du tout. Il est intéressant de remarquer par contraste que les esters de l'aldéhyde glycolique $R.COCH_2-CHO$ sont très odorants, comme nous allons voir au chapitre suivant. Tous les monoesters du glycol que nous avons mentionnés sont très facilement saponifiés par la potasse et ils redonnent alors naturellement le glycol et l'acide de départ.

Ces alcools-esters ayant été préparés surtout en vue de passer aux aldéhydes correspondants, nous exposerons dans le chapitre spécial qui va suivre les résultats de nos essais d'oxydation.

I I I

Esters de l'aldéhyde glycolique

Comme nous venons de le dire, nous avons essayé d'oxyder les esters du glycol en vue d'obtenir les esters de l'aldéhyde glycolique qui étaient, en partie, l'objet de notre travail. Nous avons commencé par les premiers termes; le formiate et l'acétate, mais nous avons constaté, dès l'abord qu'ils s'oxydaient trop facilement et qu'on dépassait ainsi le stade aldéhyde pour arriver jusqu'à une destruction totale. Aussi, avons nous passé immédiatement aux alcools plus lourds, dans l'espoir qu'ils ne présenteraient pas le même inconvénient. Cet espoir n'a été qu'imparfaitement réalisé, comme on le verra par la suite.

A. — Oxydation chromique des monoesters du glycol.

§ 1. Monobutanoate.

On fait un mélange de 10 g. de bichromate de potassium, 13 cm³ d'acide sulfurique et 100 cm³ d'eau. On laisse refroidir et ajoute, d'un seul coup, 15 g. d'alcool. On agite vigoureusement et refroidit pour empêcher la réaction de se poursuivre avec trop de vigueur. Après 20 minutes environ, on fait une extraction à l'éther, qu'on répète plusieurs fois. Les solutions étherées réunies sont soumises plusieurs fois à un lavage avec une solution de bicarbonate de sodium. A la fin de ce lavage, la solution étherée doit devenir alcaline au papier de tournesol. Alors on lave à l'acide chlorhydrique dilué, puis à l'eau. On sèche sur sulfate de sodium les solutions étherées et chasse l'éther. On distille le résidu, qui passe sous 15 mm. entre 85° et 92°. Ce distillat possède une odeur aldéhydrique très puissante. Il présente des caractères nettement aldéhydriques, c'est-à-dire qu'il recolore immédiatement le réactif de Schiff, réduit le nitrate d'argent ammoniacal et donne une semicar-

bazone, laquelle, recristallisée dans l'alcool, fond à 145-146° (Maquenne). Malheureusement, nous n'avons pas réussi à cause de la proximité des points d'ébullition à isoler un produit passant à température fixe, notre distillat, se trouve être un mélange d'alcool et d'aldéhyde. Nous avons espéré alors pouvoir régénérer l'aldéhyde de sa semicarbazone, facile à purifier; nous avons donc préparé cette semicarbazone en plus grande quantité (12 g. au total). Cet espoir a été déçu. Essayant de régénérer l'aldéhyde à partir de 10 g. de semicarbazone pure, par hydrolyse oxalique, nous avons abouti à une saponification complète. A la place de l'aldéhyde cherché, nous avons obtenu l'acide butyrique.

Analyse de la semicarbazone (Veibel).: Subst. 0 g. 4527 SO_2H_2 ($t = 0,513$) 4,85 cm^3
N Tr. 7,70 Calc. pour $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_2$ 7,48

Les résultats de l'analyse correspondent exactement au butanoate de l'aldéhyde glycolique. Mais vu la fragilité de la substance et le peu de matière dont nous disposions, nous n'avons pu arriver à isoler l'aldéhyde pur en quantité suffisante pour une étude complète.

§ 2. Monononanoate.

Nous avons opéré exactement de la même façon que pour le butanoate. A un mélange, fait d'avance, de 10 gr. de bichromate, 13 cm^3 d'acide sulfurique et 100 cm^3 d'eau, on ajoute 15 g. d'alcool et agite pendant 20 minutes. Ensuite on extrait à l'éther et lave, comme il a été indiqué. On chasse le solvant et fractionne le produit. On obtient, ici encore, un corps ou plutôt un mélange de corps qui possède des caractères nettement aldéhydiques, mais sans réussir à isoler l'aldéhyde à l'état tout à fait pur. Cependant, nous avons pu séparer une semicarbazone, $F = 121-122^\circ$ (cristallisée dans l'alcool).

Analyse (Veibel). Subst. 0 g. 2217 SO_2H_2 ($t = 0,401$) 9,1 cm^3
N Tr. 5,80 Calc. pour $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}_2$ 5,83

Ces chiffres montrent qu'il s'agit bien de la semicarbazone du nonanoate de l'aldéhyde glycolique.

L'odeur de cet aldéhyde ressemble tout à fait à celle de l'aldéhyde gras en C_{12} . Comme nous n'avons pas pu le régénérer à partir de sa semicarbazone, ni l'isoler par distillation, à cause du peu de matière dont nous disposions, nous n'avons pas continué l'étude de ce corps.

§ 3. Monobenzoate.

Nous sommes parti ici de 20 g. de benzoate glycolique pur que nous avons oxydé par la quantité correspondante de mélange chromique suivant la technique ci-dessus décrite. Ici encore nous n'avons obtenu qu'un mélange, d'où nous n'avons pas pu isoler l'aldéhyde pour en déterminer toutes les constantes. Cet aldéhyde possède une odeur aldéhydique fruitée très agréable et présente

toutes les réactions caractéristiques des aldéhydes. La semicarbazone a été obtenue avec une grande facilité : $F = 209-210^\circ$ [Maquenne).

Analyse (Miero-Dumas) Subst. 0 g. 003968 N 0,64 cm³ (20° et 765 mm.)
N Tr. 18,92 Calc. pour C₁₀H₁₁O₁N₂ 19

ce qui correspond bien à la semicarbazone du monobenzoate de l'aldéhyde glycolique.

§ 4. Monophénylacétate du glycol.

On opère dans les mêmes conditions et sur les mêmes quantités relatives que pour le benzoate. On rencontre les mêmes difficultés quand on cherche à isoler l'aldéhyde. Le produit manifeste également les propriétés aldéhydiques et fournit une semicarbazone, qui, après recristallisation, fond à 137-138°. (Maquenne).

Analyse (Veibel). Subst. 0 g. 2520 SO₂H₂ (t = 0,101) 10,4 cm³
N Tr. 5,83 Calc. pour C₁₁H₁₂O₂N₂ 5,95

C'est donc bien la semicarbazone du monophénylacétate de l'aldéhyde glycolique.

B. — Oxydation periodique.

Comme on le voit, l'oxydation chromique conduit certainement aux esters de l'aldéhyde glycolique que nous avons en vue, mais la solution est défectueuse puisque nous n'arrivons pas à isoler l'aldéhyde, à l'état libre, en quantité suffisante pour l'étudier.

Nous avons pensé qu'on pourrait recourir à une autre réaction d'oxydation, qui a déjà donné des résultats appréciables entre les mains de L. Palfray et M^{me} S. Sabetay (11), à savoir l'oxydation periodique des monoesters du glycérol. Même si les rendements ne devaient pas être très élevés, nous pouvions espérer obtenir une quantité convenable d'aldéhyde ou au moins confirmer les résultats de l'oxydation chromique des monoesters du glycol.

Par analogie avec ce qui précède, nous avons commencé par le butanoate.

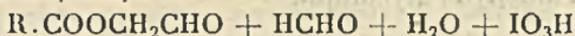
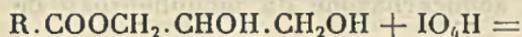
Préparation du monobutanoate du glycérol.

Nous avons chauffé à l'autoclave, à 180°, pendant 8 heures, un mélange de 27 g. de butanoate de potassium (1/4 mol.) avec 27 g. de monochlorhydrine du glycérol (1/4 mol.).

Le produit de la réaction est traité par l'eau puis extrait à l'éther et distillé sous 1 mm. Le produit ne passe pas à un palier fixe, ce qui s'explique par le fait qu'à côté du monoester il contient encore du di et du tributanoate, mais ceci ne nous gênera pas, parce que l'acide periodique n'attaque que les monoesters.

(11) L. PALFRAY et M^{me} S. SABETAY, *Bull. soc., chim.*, 1937, 4, 951.

Les 10 g. de butyrate ainsi obtenus sont additionnés de 200 cm³ d'eau, 7 g. d'acide sulfurique et 3g. de gardinol, puis on ajoute 15 g. de periodate de potassium. Suivant les indications de Palfray et Sabetay, on agit mécaniquement le mélange pendant 1 heure. Au bout de ce temps, on perçoit nettement une odeur de formol, ce qui signifie que la réaction a eu lieu.



On fait une extraction à l'éther, suivie naturellement par les lavages alcalins et acides comme nous l'avons déjà indiqué à propos des esters. On chasse l'éther et fractionne sous pression réduite. On obtient un corps qui passe à 156-158° sous 15 mm. et possède une odeur tout à fait semblable à celle du produit obtenu par oxydation chromique. Il possède les mêmes caractères aldéhydiques et donne une semicarbazone ayant le même point de fusion. Par fusion mélangée, nous n'observons pas de dépression, ce qui confirme la constitution attribuée au produit d'oxydation chromique. Malheureusement ici encore le rendement est tout à fait défectueux (9 à 10 0/0). N'ayant pas eu à notre disposition les matières premières nécessaires en assez grande abondance, nous n'avons pas pu poursuivre ces essais sur le butyrate.

Cependant nous n'avons pas négligé de faire les mêmes essais au sujet des esters benzoïques et phénylacétiques du glycérol. Nous les avons préparés et traités de la même façon. Ici encore nous avons obtenu les aldéhydes correspondants et les avons identifiés, par leur semicarbazone, avec le produit d'oxydation chromique. Mais les quantités obtenues étaient insuffisantes pour l'isolement d'un produit pur en quantité convenable.

Comme on le voit, les acyloxyaldéhydes que nous avons en vue ont bien été obtenus, leurs semicarbazones ont été préparées et isolées à l'état de pureté. Mais le retour à l'aldéhyde n'a pu être réalisé.

*
*
*

Pour ne pas rester sur cet échec, nous avons voulu du moins tenter, en nous limitant au plus accessible d'entre eux, celui qui dérive de l'acide benzoïque, de préparer l'alcool correspondant en quantité suffisante pour pouvoir consentir les pertes que nous savions inévitables et isoler enfin un échantillon authentique de l'aldéhyde libre. La démonstration donnée pour le benzoate justifierait l'exactitude des résultats obtenus à partir des autres esters.

Par action du benzoate de potassium sur la chlorhydrine du glycol et suivant la technique ci-dessus décrite, nous avons préparé 400 g. de monobenzoate. Il s'agissait d'abord de le purifier et spécialement de le débarrasser de la chlorhydrine qui, facilement entraînable, souillait finalement l'aldéhyde lui-même. Ceci nous a obligé à des fractionnements répétés et minutieux et par conséquent, à entraîné des pertes importantes, si bien que nous n'avons

isolé, en dernière analyse, que 250 g. de monobenzoate pur exempt d'halogène (réaction au fil de cuivre).

Le monobenzoate pur a été alors soumis à l'oxydation chromique. Après traitement ordinaire, nous avons isolé la portion riche en aldéhyde (20 0/0 par oximation). Enfin par fractionnement de cette portion nous avons isolé 10 g. de fraction de tête, celle qui contient surtout de l'aldéhyde. On les a mis à la chambre froide maintenue à $-18-20^{\circ}$. Au bout de 2 jours, le tout était pris en masse. Ce solide a été dissous dans l'éther où il est très soluble. La solution, additionnée d'éther de pétrole, a été mise à son tour à la chambre froide où elle a cristallisé. Les cristaux parfaitement blancs fondent à 67° (Maquenne). A partir de ces cristaux, la semicarbazone se forme immédiatement. Recristallisée dans l'alcool, elle fond à 210° (Maquenne). Par fusion mélangée avec le produit obtenu précédemment, pas de dépression. Ce qui démontre que c'est bien l'aldéhyde que l'on obtient par l'oxydation chromique de l'alcool, même quand on ne peut pas le débarrasser complètement des traces d'alcool entraîné. Sur ce produit pur nous avons tenu à refaire une analyse pour confirmer les résultats déjà obtenus et même une cryoscopie pour éliminer l'objection d'une polymérisation possible.

Analyse : Subst. 4 mg. 036 CO₂ 9 mg. 712 H₂O 1 mg. 768

Tr. C 65,62 H 4,92 Calc. pour C₁₀H₈O₃ 65,90 et 4,87

Cryoscopie (dans le benzène). Subst. 0 g. 2418 Benzène 8 g. 88.

Δ^t 0°,75 Poids moléculaire trouvé 188

Conclusion

Notre travail avait pour objet d'étendre les travaux de L. Palfray et de M^{mo} et M. S. Sabetay sur la préparation des éthers de l'aldéhyde glycolique. Ces auteurs ont indiqué 3 voies pour la préparation de ces éthers :

1° Réaction du bromacétal sur un alcool sodé, puis hydrolyse de l'acétal obtenu.

2° Oxydation en milieu homogène des α éthers du glycérol par le tétracétate de plomb.

3° Oxydation de ces mêmes éthers du glycérol par le periodate de potassium en milieu aqueux.

Nous avons examiné la possibilité d'obtenir ces aldéhydes par oxydation directe des éthers du glycol. Nous avons trouvé que cette méthode n'est applicable qu'aux éthers dérivant du phénol. Dans le cas des alcools, nous avons constaté que la fragilité de la fonction éther est trop grande et se signale par une rupture de la fonction éther.

Nous avons, d'autre part, préparé, par la méthode des acétals, deux nouveaux éthers de l'aldéhyde glycolique : l'un dérivant du menthol, l'autre du tétrahydroionol.

Comme les esters de l'aldéhyde glycolique n'ont pas été décrits jusqu'à maintenant, nous en avons préparé quelques uns par deux voies :

1° Oxydation des monoesters du glycol.

2° Oxydation des α monoesters du glycérol par le periodate de potassium.

Nous avons ainsi constaté que les monoesters du glycol sont plus résistants à l'oxydation que les éthers, mais les aldéhydes obtenus sont plus difficiles à purifier que les éthers.

En somme, nous avons reconnu qu'on ne peut pas préparer les éthers de l'aldéhyde glycolique par oxydation des alcools correspondants, sauf ceux qui dérivent des phénols.

D'autre part, nous avons préparé quelques esters de l'aldéhyde glycolique en oxydant le monoester du glycol ou du glycérol.

Au cours de ce travail, nous avons préparé les corps suivants qui à notre connaissance n'ont pas encore été mentionnés, dans la littérature :

Phénéthoxyéthanol, acétate, allophanate.

Phénylpropoxyéthanol, acétate, allophanate.

Lauryloxyéthanol.

Acétate et allophanate du benzyloxyéthanol.

Allophanate du phényloxyéthanol.

Phénoxyacétate de phénoxyéthyle.

Tétrahydroionyloxyacétaldéhyde et son acétal diéthylique.

Menthyloxyacétaldéhyde, son acétal diéthylique et sa semicarbazone.

Monopélargonate du glycol, allophanate.

Allophanates du monoformiate, acétate, butyrate, benzoate et phénylacétate du glycol.

Esters butyrique, pélargonique, benzoïque et phénylacétique de l'aldéhyde glycolique et leurs semicarbazones. Sauf celui de l'acide benzoïque, ces esters n'ont pu être isolés à l'état de pureté.

Enfin en ce qui concerne les monobutyrate et phénylacétates du glycol qui n'avaient été que sommairement caractérisés, nous avons pu compléter leurs constantes.

Laboratoire de M. le Prof. PALFRAY.
Institut catholique de Paris.

N° 16. — Action de l'hydrogène sulfuré et des sulfures sur l'iodure mercurique; par E. MONTIGNIE.

(4.12.1940.)

L'étude des composés sulfurés agissant sur l'iodure mercurique nous donne le moyen d'obtenir facilement par voie humide le cinabre et le sulfoiodure $HgI_2 \cdot 2HgS$.

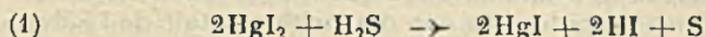
Les formes instables des sulfures métalliques, telles que αZnS , αNiS et Sb_2S_3 , FeS préparés à basse température réagissent aussi sur l'iodure pour donner le sulfure HgS noir.

I. Action de l'hydrogène sulfuré sur l'iodure mercurique.

a) Solution aqueuse saturée de H_2S .

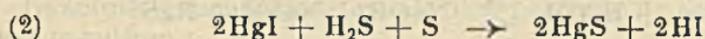
On obtient rapidement une coloration noire avec formation de

soufre; avec le temps on obtient un composé vert qui n'est autre que l'iodure mercurieux on a donc le premier stade de réaction :



la solution est très acide, elle donne avec l'azotate d'argent de l'iodure d'argent indice de la formation de HI et elle contient du mercure sous forme du complexe : $(\text{HgI}_2 \cdot 2\text{HI})$.

Si on fait agir une nouvelle quantité de H_2S on obtient rapidement le sulfure noir HgS , sans passer par le composé « couleur de tabac » $\text{HgI}_2 \cdot 2\text{HgS}_2$ désigné par Francheschi (1). On a la réaction :



Le précipité de sulfure ne contient pas de mercure.

b) Solution aqueuse saturée de H_2S sur une solution d'iodomercure de potasse.

Nous obtenons d'abord un précipité jaune orangé d'iodosulfure de mercure $(\text{HgI}_2 \cdot 2\text{HgS})$ décrit par plusieurs auteurs : Rose (2), Palm (3), Rammelsberg (4).

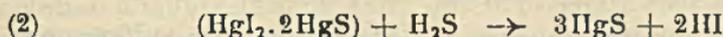
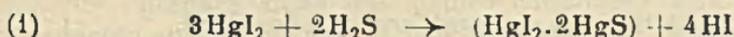
Matière : 0,210.....	HgS = 0,159	Hg 0/0 = 63,41
— : 0,512.....	SO ₄ Ba = 0,262	S 0/0 = 7,05
— : 0,350.....	AgI = 0,350	I 0/0 = 27,52

Calculé pour $\text{HgI}_2 \cdot 2\text{HgS} = 919,79$; Hg 0/0 = 63,43; S 0/0 = 8,97; I 0/0 = 27,60.

Ce composé est très peu soluble dans une solution concentrée d'iodure de potassium ainsi que dans l'acide azotique concentré. Il se dissout facilement dans ce dernier si on ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré. Il est soluble dans l'acide chlorhydrique avec dégagement de H_2S . Il ne se dissout pas dans la solution de potasse. A chaud cette dernière le noircit en le transformant en sulfure et oxyde mercuriques; de même l'ammoniaque, la pyridine, la solution aqueuse d'hyposulfite de soude donnent HgS noir.

L'azotate d'argent donne facilement de l'iodure d'argent. Exposé humide à la lumière solaire ce complexe devient rapidement noir, il est beaucoup plus sensible que l'iodure mercurique.

Si maintenant on ajoute un excès de solution d'hydrogène sulfuré on obtient rapidement le sulfure mercurique noir. On a donc les réactions suivantes :

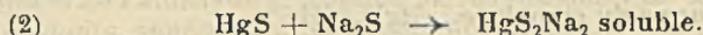
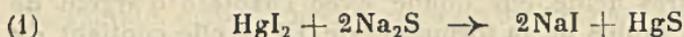


c) H_2S gaz sur la solution alcoolique d'iodure mercurique

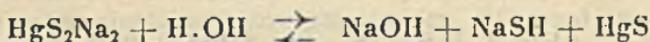
La réaction s'effectue comme dans le cas précédent mais moins nettement car l'iodure est relativement peu soluble dans l'alcool.

II. Action du sulfure de sodium sur l'iodure mercurique.

a) Si nous faisons agir une solution concentrée de monosulfure sur HgI_2 on obtient rapidement une disparition totale de l'iodure en donnant les anions HgS_2^{--} . On a la réaction :



si on ajoute de l'eau, tout le sulfure mercurique précipite :



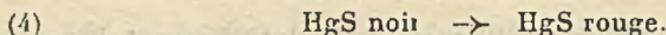
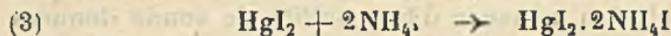
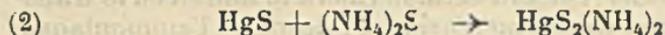
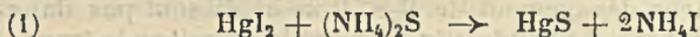
b) En faisant agir une solution diluée de Na_2S on obtient de suite du sulfure mercurique noir, de même avec la solution d'iodomercure de potassium.

III. Action du sulphydrate d'ammonium sur l'iodure mercurique.

Il se forme presque instantanément du sulfure noir avec dégagement de chaleur. On observe ensuite que le précipité prend une couleur de tabac mais en aucun cas on n'obtient d'iodosulfure; les composés de cette teinte ne sont que des mélanges en proportions variables de sulfure et d'iodure de mercure.

Si on a opéré avec un grand excès de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ on observe au bout d'un certain temps que ce dernier précipité s'est transformé en sulfure mercurique rouge vif ou cinabre.

On a donc l'ensemble suivant des réactions :

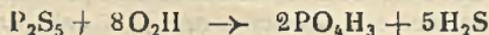


Le liquide contient donc : $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ en excès, NH_4I , $(\text{HgI}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{I})$, $\text{HgS}_2(\text{NH}_4)_2$.

En opérant sur une solution d'iodomercure de potassium on observe les mêmes réactions.

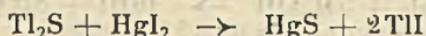
IV. Action du pentasulfure de phosphore.

A froid et en solution aqueuse ce dernier donne du sulfure noir, la réaction est lente par suite de la décomposition progressive de P_2S_5 au contact de l'eau :



V. Action du sulfure de thallium.

On sait que le sulfure de thallium se rapproche des sulfures alcalins par sa solubilité dans l'eau : 0,94 g. pour 100 cm. d'eau à 19°,9 ; solubilité en mol/litre $4,8 \cdot 10^{-4}$. Ce sulfure réagit assez rapidement par double décomposition :



Il se forme d'abord un composé brun mélange de HgI_2 et de HgS en même temps que de l'iodure jaune de thallium, puis on recueille du sulfure noir mélangé de ITl .

La solution surnageante est alcaline par suite de l'action de l'eau sur le sulfure :

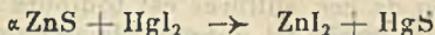


VI. Action du sulfure de zinc.

Fraichement précipité et séché rapidement à basse température ce sulfure donne facilement du sulfure mercurique noir. Avec un sulfure ancien, la réaction n'a pas lieu.

Nous voyons par conséquent que ZnS existe sous deux formes, une forme instable et une forme stable.

Brunner (5) et Bruni Padoa (6) admettent aussi l'existence de ces 2 variétés, la forme instable étant l' αZnS , la forme stable le βZnS . On a donc :



VII. Action du sulfure de nickel.

Comme celui de zinc, le sulfure de nickel existe sous plusieurs états allotropiques ; en particulier le sulfure α , le plus instable, obtenu par action du sulfure d'ammonium récent sur une solution neutre d'un sel de nickel et séché à basse température donne avec l'iodure mercurique du sulfure HgS et de l'iodure de nickel ; à 15°, et par agitation, on décèle la présence de l'iodure de nickel au bout de 24 heures.

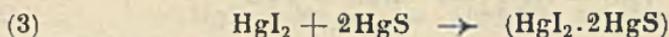
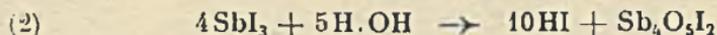
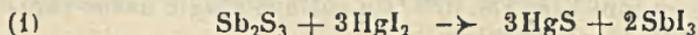
VIII. Action du sulfure de fer.

Le sulfure ferreux a comme coefficient de solubilité en g/litre : $6,2 \cdot 10^{-3}$; préparé dans les mêmes conditions que les sulfures précédents nous obtenons à peu près dans le même temps une solution d'iodure ferreux alors que le précipité contient du sulfure mercurique.

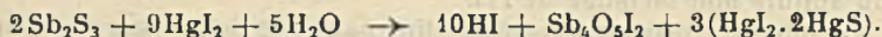
IX. Action du sulfure d'antimoine.

Le sulfure Sb_2S_3 réagit à 10° au bout de 2 jours en donnant un liquide trouble blanc, il se forme de l'oxyiodure d'antimoine

$Sb_4O_5I_2$ provenant de l'hydrolyse du triiodure d'antimoine. La solution présente en même temps une réaction fortement acide due à la présence d'acide iodhydrique. Le précipité contient $Sb_4O_5I_2$ et le complexe orangé : $HgI_2 \cdot 2HgS$. On a donc les réactions suivantes :



on a finalement :



X. Action du sulfure rose de manganèse.

Au bout de 12 heures on constate la formation d'iode de manganèse et en même temps du sulfure mercurique noir, on n'obtient pas le sulfure double de manganèse et de mercure signalé par Feigl (7).

Pour les autres sulfures des métaux lourds nous n'obtenons aucune réaction à la température de 15°.

Pour les divers sulfures que nous venons d'étudier, nous constatons que seules leurs formes instables réagissent facilement dès la température ordinaire. Cela tient sans doute à leur coefficient de solubilité qui est plus élevé que pour les sulfures stables correspondants. L'action de ces sulfures est toujours de courte durée, dès que la variété stable est obtenue, la réaction cesse complètement.

BIBLIOGRAPHIE.

(1) FRANCHESCHI, *Bull. Chim. Farm.*, 1916, 55, 481.

(2) ROSE, *Pogg. Ann.*, 1828, 13, 59.

(3) PALM, *Parm. Z. Russland*, 1862, 1, 47, 149, 188.

(4) RAMMELSBERG, *Pogg. Ann.*, 1839, 48, 175.

(5) BRUNNER, *Bull. Acad. Cracovie*, 1909, 293.

(6) BRUNI et PADOA, *Atti. Accad. Lincei*, 1905, 5, 14, 2, 225.

(7) FEIGL, *Z. anorg. Chem.*, 1926, 157, 269.

N° 17. — Action de l'iode sur le cuivre et de l'iode sur le mercure; par E. MONTIGNIE.

(14.12.1940.)

Nous étudions successivement l'action de l'iode sur une lame de cuivre, sur deux lames, l'action mutuelle de deux cristaux sur une même lame.

La formation des anneaux correspond à la diffusion de la vapeur d'iode à la surface du métal avec formation d'une couche d'iodeur

cuivreux. Elle est influencée par la lumière qui agit sur la formation des anneaux et décompose les produits obtenus.

Pour le mercure, la formation des anneaux est liée à l'action progressive de l'iode avec formation d'iodure mercurieux, puis d'iodure mercurique.

Action de l'iode sur le cuivre.

Généralités. — L'action de l'iode sur le cuivre a été étudiée par plusieurs auteurs. Fizeau (1) en déposant un fragment d'iode sur une lame de cuivre voyait se former une série d'anneaux colorés. Reboul (2) a étudié les phénomènes d'adsorption qui se produisent dans ce cas. Dans ces derniers temps R. Dubrisay (3) dans son mémoire « sur l'action des vapeurs sur les métaux » signale quelque cas intéressants de cette action de l'iode sur le cuivre.

J'étudie ici le problème d'une façon plus étendue en envisageant l'action de l'iode sur une lame seule, sur deux lames et l'action mutuelle de deux cristaux d'iode sur une même lame. En passant en revue les cas qui peuvent se présenter, nous pouvons expliquer assez aisément la façon d'agir de l'iode sur le cuivre.

Nous utilisons de l'iode bisublimé et des plaques de laiton titrant 70 0/0 de cuivre.

Sauf indication contraire, nous opérons en atmosphère limitée, à la température ordinaire du laboratoire.

I. Action de l'iode sur une lame à l'air libre et en lumière diffuse.

Si on dépose un cristal d'iode sur une lame de laiton on observe au bout de cinq minutes la formation d'une plage grise autour du cristal, cette plage est entourée d'une auréole jaune. Cette auréole diminue et il se forme à ses dépens un anneau noir. Au bout d'une demi-heure, on note la disparition de la plage grise qui a fait place à une plage jaune bordée d'un anneau noir et la formation d'une zone diffuse extérieure où les vapeurs d'iode commencent à agir sur le cuivre. Au bout de quatre heures on a toujours une plage jaune, un anneau noir, une zone jaune diffuse mate. Au bout de cinq heures, l'anneau noir grandit, il est entouré d'une zone jaune et d'une zone grise à bords flous. Au bout de six heures la réaction se termine par suite de la volatilisation complète de l'iode.

La plaque de laiton présente alors les anneaux suivants :

- un anneau jaune central.
- un anneau noir.
- un anneau jaune.
- un anneau gris à bords flous.

(1) FIZEAU, *Ann. Chim. Phys.*, 1861, 63.

(2) REBOUL, *Journ. Phys. et du Radium.*, 1933.

(3) DUBRISAY, *Bull. Soc. Chim.*, 1939, 5, 6, 10, 1549.

II. Action de l'iode sur une lame en atmosphère limitée et en lumière diffuse.

a) *Atmosphère non saturée de vapeur d'iode.* — Nous mettons une lame de laiton sur laquelle nous déposons un cristal d'iode sous un petit cristalliseur de 40 mm. de haut et 70 mm. de diamètre. Au début, nous observons exactement la même formation d'anneaux que dans le cas précédent. Au bout de quatre heures, il se développe un anneau plus important que dans l'expérience I. avec des zones diffuses extérieures. Au bout de cinq heures : plage jaune anneau noir, faible plage jaune, zone grise floue. Au bout de six heures, disparition du cristal; la plaque présente alors les anneaux suivants :

- un anneau jaune central,
- un anneau noir,
- un anneau jaune,

l'anneau noir est plus important que dans le cas précédent, l'anneau gris fait défaut, il n'existe qu'une zone grise floue.

b) *Atmosphère saturée de vapeur d'iode.* — On constate dans ce cas la formation d'une plage grise entourée d'une légère bordure noire. Au bout d'une heure, même aspect avec zone extérieure diffuse. Après quatre heures, la plage s'étend et devient jaune grisâtre, elle est bordée d'un cercle noir à contours imprécis. Après six heures, la plage continue à s'étendre. Après huit heures elle présente près du cristal d'iode une zone rouge brune diffuse.

La plaque présente donc un aspect nettement différent de celui des expériences précédentes.

III. Action de l'iode sur une lame à l'air libre et en lumière solaire.

Il ne se forme plus d'anneaux colorés. Autour du cristal d'iode, on note une zone noire qui disparaît peu à peu pour laisser place à une faible teinte irisée autour du cristal.

En reportant la lame en lumière diffuse, on obtient autour de la zone noire une zone jaune qui finit par remplacer totalement la première.

4. Interposons un obstacle sur le trajet de formation des anneaux, par exemple une lame de verre perpendiculaire au plan de la lame, les anneaux ne se forment que sur la partie libre, il n'y a pas de phénomène de réflexion.

5. Si on recouvre le cristal d'iode d'un petit flacon de 5 cm³ par exemple, on constate au bout de quelques heures la formation d'un anneau jaune autour du goulot, le centre est noir. Après une demi-journée, le centre noir disparaît et on n'a plus qu'une plage jaune uniforme. Ce cas se rapproche de celui signalé par Dubrisay (*loc. cit.*).

VI. *Lame de cuivre sous tube fermé. — Action de la lumière.*

Dans un tube horizontal fermé on place une lame de cuivre et au fond du tube un cristal d'iode on constate que la face éclairée est notablement plus attaquée que la face obscure.

On obtient une plage jaune, une zone grise, une zone noire; le côté non éclairé présente les mêmes zones mais plus rétrécies.

Avec un tube vertical, l'action de l'iode est beaucoup plus lente.

VII. *Lame chauffée sous tube fermé.*

En chauffant de l'extérieur à l'aide d'un microbrûleur une lame sur laquelle on a déposé un cristal d'iode on constate que les anneaux se forment régulièrement sans déformation, alors qu'en chauffant à l'air libre les anneaux sont légèrement déviés dans le sens de la propagation de la chaleur.

VIII. *Lame percée d'un trou sous tube fermé.*

Si un cristal d'iode est placé sous le trou, il se forme à la partie inférieure d'abord une plage orangée, puis une zone jaune et une zone noire; à la partie supérieure on note une zone grise ayant le trou comme centre et limitée par 2 arcs d'hyperbole.

Avec un tube vertical, on obtient les anneaux habituels, ceux-ci avant de franchir la zone du trou s'incurvent légèrement.

IX. *Influence des irrégularités de la plaque.*

Déposons un cristal d'iode sur une pièce de bronze de 10 centimes, on constate que l'iode attaque d'abord toutes les parties en relief qu'il blanchit en faisant ainsi ressortir très nettement tous les traits du dessin.

10. Un champ magnétique n'a aucune action sur la formation des anneaux, de même les radiations des composés radioactifs tels que l'oxyde de thorium, les sels d'uranium.

Le courant électrique n'a aucune action.

Action de l'iode sur deux lames.

1. Sur une plaque de laiton plaçons un cristal d'iode et disposons une seconde plaque parallèle à la première distante de $1/2$ cm. Au bout d'un jour, nous constatons sur la plaque inférieure les anneaux habituels; sur la face inférieure de la seconde plaque se développent des anneaux symétriques.

2. Si le cristal d'iode est mis sous les 2 plaques de laiton on obtient une partie centrale grise entourée d'une auréole jaune pâle, le reste de la lame est gris; la seconde lame est beaucoup moins attaquée que la première, la partie inférieure est grise, la partie supérieure est légèrement grisâtre sur le pourtour.

3. Si les lames précédentes sont percées d'un trou et mises en regard l'une de l'autre, la face inférieure de la première plaque est

entièrement grise, la face supérieure n'est grise que sur le pourtour ; la face inférieure de la deuxième est identique à la précédente quant à la face supérieure elle n'est que légèrement grise sur le pourtour.

4. Si les lames sont verticales et le cristal d'iode à égale distance des deux on constate une attaque des deux faces regardant l'iode à leurs parties inférieures, les faces extérieures sont peu attaquées surtout les sommets qui restent à peu près intacts.

5. En mettant dans un tube fermé horizontal les 2 plaques, déposant le cristal d'iode sur la lame inférieure et chauffant la lame supérieure de l'extérieur à l'aide d'un micro brûleur on voit se développer sur la lame autour de l'iode les anneaux habituels. La lame chauffée comprend au-dessus du cristal d'iode une plage noire entourée d'une zone grise et d'une plage jaune.

6. Le champ magnétique ne produit aucune réaction particulière sur la disposition des anneaux ; il en est de même des diverses radiations émises par les corps radioactifs.

Action mutuelle de deux cristaux d'iode sur une même lame.

Sur une lame de cuivre en atmosphère limitée on dispose deux cristaux d'iode on constate que les anneaux se forment à la façon habituelle autour de chaque cristal, sans se gêner mutuellement, ils finissent par se rencontrer et au bout de 2 jours on observe autour de chaque cristal une plage jaune, une plage noire, une plage jaune sans phénomène d'interférence.

Si les cristaux sont égaux et assez rapprochés, la zone noire peut faire défaut, il n'y a qu'une zone jaune limitée par un cercle noir et une zone à contours imprécis.

Si les cristaux sont pointus, les anneaux ont des formes exactement calquées sur celles des cristaux, ce qui prouve que les molécules extérieures des cristaux diffusent avec la même vitesse dans le milieu extérieur.

En frottant la lame de cuivre avec un linge on obtient une image nette et durable des anneaux ; le point où se trouvait le cristal d'iode est comme déprimé et entouré d'une enceinte délimitant nettement le contour primitif du cristal.

Explication de la formation des anneaux.

A l'air libre, l'iode réagit d'abord sur le cuivre pour donner l'iodure cuivreux qui absorbe à l'état naissant une certaine quantité d'iode en donnant un corps gris. Cette absorption est superficielle et le composé obtenu qui n'est pas un polyiodure est instable (1),

(1) Le composé gris obtenu n'est pas un polyiodure ; l'iode en effet se fixe sur l'iodure cuivreux fraîchement préparé, comme nous en avons fait l'expérience, à l'obscurité pour donner un composé abandonné facilement son iode à l'éther ou au benzène et nous avons trouvé que ICu en atmosphère saturée d'iode à 15° et à l'obscurité n'absorbe que 1 0/0 d'iode au bout de 10 jours. Nous n'obtenons par conséquent qu'une teneur en iode de 67,6 0/0 au lieu de 68 à 95 0/0 pour les polyiodures de cuivre allant de ICu à I₁₀Cu si toutefois ils existent.

il se décompose à l'air en iodure cuivreux jaunâtre, d'où formation d'un anneau jaune.

A une certaine distance du cristal d'iode ICu forme une couche monomoléculaire et il se décompose partiellement à cette limite suivant la réaction :



l'iode libéré réagit sur ICu pour donner l'anneau noir qui est le composé d'absorption précédent.

Les vapeurs provenant du cristal d'iode peuvent aussi réagir sur le cuivre libéré amorphe (les propriétés de ce cuivre ne sont plus les mêmes que celles du cuivre métal). On conçoit dès lors la formation de l'anneau noir.

Ce dernier devient un centre de formation d'anneaux secondaires ; en effet au bout d'une demi-heure on aperçoit sur la lame, autour de cet anneau une zone d'attaque diffuse, les réactions précédentes se poursuivent comme si on avait affaire au cristal d'iode initial.

Telle est l'explication que l'on peut donner de la formation des anneaux observés à la surface du métal.

Les expériences 1 à 5 s'expliquent ainsi aisément. Pour l'expérience 6, l'action de la lumière active les décompositions des iodures de cuivre (2) on observe ainsi une réaction plus intense pour le côté éclairé.

Expérience 8. — La partie inférieure de la lame se comporte comme si le cristal d'iode avait été déposé à l'emplacement du trou. En tube fermé, la saturation de l'atmosphère par les vapeurs d'iode se produit rapidement et on obtient de ce fait une plage grise à la partie supérieure de la lame comme dans le cas de l'expérience II b.

L'expérience 9 montre l'influence des irrégularités de la lame ; la propagation des anneaux est arrêtée par les irrégularités du milieu, la vitesse de corrosion des vapeurs d'iode est différente pour les creux et les saillies.

Action de l'iode sur 2 lames.

1. La vapeur d'iode attaque les 2 plaques de la même façon exactement comme si on avait déposé un cristal d'iode sur chaque plaque.

2. Il se forme sur la plaque inférieure des anneaux comme si le cristal d'iode avait été déposé sur la plaque. La partie inférieure de la plaque supérieure est grise, l'atmosphère s'est saturée en vapeur d'iode, on revient dès lors à l'expérience II b.

3. La diffusion des vapeurs d'iode se fait verticalement en passant par les 2 trous, il y a saturation de l'atmosphère et on revient ici encore à l'expérience II b.

4. Les vapeurs lourdes d'iode attaquent la partie inférieure des lames après saturation de l'atmosphère.

5. La vaporisation de l'iode activée par la plaque chauffée crée autour de cette dernière une atmosphère saturée en vapeur d'iode on revient alors à l'expérience II b. L'anneau jaune provient de la

décomposition du composé noir par la chaleur avec libération d'iodure cuivreux.

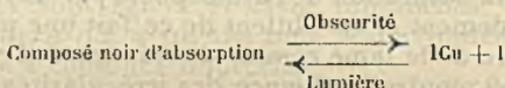
Action de l'iodure sur le mercure.

1. Un cristal d'iode déposé sur le mercure sous un verre de montre donne au bout de quelques minutes une série d'anneaux. Autour de l'iode se développe un anneau gris puis un noir à contour bien délimité et ensuite une série d'anneaux irisés verdâtres à contours imprécis. Ces divers anneaux sont formés d'iodure mercurieux ; les premiers sont décomposés par la lumière et deviennent noirs.

Au bout de cinq minutes il se forme près du cristal d'iode une coloration rouge, l'iodure mercurieux attaqué par les vapeurs d'iode donne de l'iodure mercurique. Après 1 heure au maximum la réaction est terminée et on constate alors autour du cristal d'iode une zone rouge vif, une zone rouge brun qui est un mélange des 2 iodures et un cercle noir diffus d'iodure mercurieux partiellement détruit par la lumière.

Le verre de montre supérieur est tapissé au bout de 2 heures de cristaux microscopiques rouges d'iodure mercurique.

(2) La lumière décompose l'iodure cuivreux en le noircissant superficiellement, une trace d'iode catalyse la réaction d'autre part à la lumière ICu et I redonnent le composé noir, on a donc :



Si l'expérience est faite à l'air libre on constate au bout de 5 minutes une zone rouge vif autour du cristal d'iode, un anneau noir, des anneaux verdâtres qui finissent par s'étaler sur toute la surface du mercure. L'anneau rouge central croît aux dépens du 2^{me} anneau qui est progressivement remplacé par un cercle rouge brun ; les anneaux verdâtres finissent par déborder le mercure et on constate sur le verre de montre un dépôt microscopique d'iodure mercurieux.

Les composés radioactifs n'ont aucune action sur la formation des anneaux.

2. Dans un tube à essai horizontal, introduisons un cristal d'iode et une petite nacelle contenant du mercure ; au bout de quelques minutes il se forme une couche superficielle verdâtre qui finit par occuper toute la surface du métal qui présente alors de belles irisations. Il apparaît ensuite une plage rougeâtre qui s'étend vers le milieu du mercure puis avec le temps sur toute sa surface. Cette pellicule peut être facilement séparée du mercure sous jacent qui reste intact.

3. Dans un tube vertical on met du mercure et on suspend un nouet contenant de l'iode on constate au bout d'une demi-heure un sublimé verdâtre sur le tube juste au-dessus du mercure. Le mer-

cure s'est recouvert d'une pellicule grise. L'anneau vert rougit peu à peu et finit par se transformer totalement en iodure rouge.

L'explication de la formation des anneaux est aisée. L'iode à la température ordinaire possède une tension de vapeur supérieure à celle du mercure. Il se combine au mercure en excès pour donner l'iodure mercurieux; ce dernier forme un film à la surface du mercure les vapeurs d'iode viennent réagir sur lui pour donner l'iodure mercurique rouge.

N° 18. — Réactions entre solides; par E. MONTIGNIE.

(28.12.1940.)

Les réactions par contact entre deux solides à une température nettement inférieure à leurs points de fusion font l'objet de cette étude. Elles nous permettent de tirer certaines conclusions sur les phénomènes de diffusion qui se produisent dans ce cas. Cette diffusion est fonction de la température, du temps de chauffe. Elle dépend dans une certaine mesure de la similitude des réseaux cristallins, bien qu'il y ait des exceptions. Pour les métaux elle dépend du mode de cristallisation de ces derniers.

Parmi les diverses réactions qui peuvent se produire entre deux solides, les réactions de contact à une température nettement inférieure à leurs points de fusion sont les plus intéressantes. Elles n'ont pas seulement un intérêt pour la chimie pure mais elles peuvent recevoir des applications techniques.

Pour ces réactions, nous utilisons les corps sous forme de comprimés de mêmes dimensions que nous introduisons dans un tube fermé; on peut aussi introduire dans un tube à essai le premier composé réduit en poudre, le compresser et comprimer le second au-dessus du premier.

1. *Système chromate de thallium-magnésie.*

Chauffons à 300° pendant 1 heure: l'anhydride chromique provenant de la décomposition partielle du chromate vient s'unir à la magnésie pour donner du chromate de magnésie qui colore en jaune la magnésie; d'autre part dans le chromate de thallium on peut déceler une trace de magnésie par les méthodes analytiques habituelles.

2. *Système iodure de thallium-magnésie.*

En chauffant à la même température et pendant le même temps on constate que l'iodure de thallium contient une trace de magnésie.

3. *Système sulfure d'arsenic-magnésie.*

En chauffant pendant 3 heures à 300° on observe ce qui suit : le sulfure As_2S_3 perd une partie de son soufre et se transforme particulièrement en sulfure rouge As_2S_2 . Dans la magnésie on trouve du sulfoarsénite provenant de l'action de As_2S_3 sur le sulfure de magnésium, ce dernier résultant de l'action de As_2S_3 sur la magnésie :



Si les composés ne sont pas parfaitement secs on constate au bout d'un quart d'heure de chauffe un dégagement d'hydrogène sulfuré noircissant le papier à l'acétate de plomb, dégagement résultant de l'action de l'eau sur le sulfure de magnésium.

4. *Système sulfure d'arsenic-oxyde de bismuth.*

En chauffant à 200° pendant 3 heures on obtient encore un culot de réalgar As_2S_2 . La surface de séparation des 2 composés est noire par suite de la formation de sulfure de bismuth Bi_2S_3 qui diffuse aussi dans la masse d'oxyde.

5. *Système sulfure d'arsenic-oxyde de mercure.*

Dans les mêmes conditions que précédemment on obtient un culot rouge foncé formé de réalgar contenant du sulfure mercurique et une surface de séparation noire de sulfure mercurique.

6. *Système sulfure d'arsenic-minium.*

On obtient encore un culot rouge de bisulfure et une importante surface de séparation noire de sulfure de plomb. Ce même sulfure donne des traces noires dans la masse du minium.

7. *Système sulfure d'arsenic oxyde de molybdène.*

Même culot rouge de réalgar et surface de séparation brune de sulfure de molybdène MoS_3 diffusant régulièrement dans l'oxyde. Si les corps ne sont pas suffisamment secs on observe un faible dégagement d'hydrogène sulfuré.

Dans cet ensemble de réactions au sulfure d'arsenic on note la décomposition du sulfure en réalgar As_2S_2 ; la diffusion du soufre naissant s'accomplit facilement et l'attaque des oxydes se fait à des températures beaucoup moins élevées que dans les cas habituels des réactions du soufre sur ces mêmes oxydes.

Les phénomènes de diffusion réciproque peuvent s'expliquer de la façon suivante :

Les molécules des corps à l'état solide possèdent des vitesses différentes suivant leur position; celles qui se trouvent à la surface du corps sont animées d'une vitesse plus grande que les autres parce que leur mouvement s'effectue plus librement. Ces mouvements particuliers produisent le phénomène de la diffusion à la surface de séparation des deux corps.

Cette diffusion est fonction :

1° De la température.

Si nous chauffons à 100° le système $As_2S_3.HgO$ on n'observe aucune diffusion, de même pour $As_2S_3.Bi_2O_3$; tandis qu'à 200° la réaction est très nette.

2° De la durée de la chauffe.

On note dans tous les cas une augmentation du phénomène de diffusion avec le temps.

3° Elle paraît dépendre de la décomposition plus ou moins rapide de l'un des corps mis en réaction.

Aussi le sulfure d'arsenic se décompose aisément par la chaleur: l'iodure de thallium dès 170° subit une transformation allotropique qui agirait plus facilement; mais cette condition n'est pas une condition suffisante, car pour le système chromate de thallium-magnésie, les 2 composants ne sont décomposés qu'à température élevée et cependant la diffusion réciproque s'observe très facilement à la température de 300°.

4° Dans une certaine mesure, la diffusion dépendrait de la similitude des réseaux cristallins.

C'est ainsi que As_2S_3 et Pb_3O_4, Bi_2O_3 appartiennent au système orthorhombique. MgO et ITl sont cubiques, ITl jaune se transforme au-dessus de 170° en iodure rouge cubique. HgS cinabre en prismes hexagonaux ne donne pas de diffusion réciproque avec Bi_2O_3 qui est orthorhombique, avec As_2O_3 qui est cubique, avec PbO qui appartient au système rhombique. A 200° pendant 5 heures on n'obtient dans les 3 cas aucune réaction. A 400° pendant 3 heures on obtient des gouttelettes de mercure à la partie supérieure du tube pour les tubes 1 et 3; le cinabre est transformé en métacinabre noir. Avec l'anhydride arsénieux on n'observe pas de formation de mercure mais il se produit un sublimé abondant de As_2O_3 octaédrique, on obtient une masse de As_2O_3 porcelanique. Les gouttelettes de mercure proviennent de la décomposition partielle du cinabre :



Nous n'obtenons pas ici de phénomène de diffusion réciproque, ni la réaction signalée par Berthier (1) qui obtenait à partir du sulfure de mercure et de l'oxyde plomb, du plomb et de l'anhydride sulfureux :



La similitude des réseaux cristallins semble donc une condition

(1) BERTHIER, *Ann. Chim. Phys.*, (2), 1828, 39, 247.

nécessaire, elle n'est cependant pas suffisante; nous constatons qu'en faisant agir As_2S_3 sur MoO_3 3 heures à 200° nous obtenons une diffusion très nette de sulfure de molybdène à travers la masse de l'oxyde, la surface de séparation est nettement noire. As_2S_3 s'est converti en As_2S_2 et le soufre naissant attaque l'oxyde de molybdène. Les deux composés appartiennent cependant à deux systèmes différents : As_2S_3 est orthorhombique tandis que MoO_3 est du système rhomboédrique.

Dans le domaine des métaux, l'étain et le plomb appartiennent aux même système cristallin, le système cubique; on observe une diffusion réciproque très nette pour la température de 270° maintenue pendant 10 heures, de même pour le système zinc-plomb maintenu à 320° pendant 7 heures.

Par contre le système zinc-étain ne donne lieu à aucune diffusion, bien qu'à cette température l'étain soit fondu et ait coulé sur la masse de zinc. On sait que dans ce cas la solubilité réciproque est nulle. Nous avons cependant 2 métaux appartenant au même système cristallin, le système cubique.

Dans les deux premiers cas, nous pouvons invoquer la facile diffusion du plomb dans les métaux. On sait en effet que le plomb diffuse dans l'or, le thallium, le mercure et même dans le plomb et les sels de plomb; ceci tient vraisemblablement à la présence dans ce métal de très grandes cristallites (cristaux dendritiques) que l'on obtient aisément en maintenant longtemps le métal un peu au-dessous de sa température de fusion.

Pour le système bismuth-étain maintenu 7 heures à 250° on n'observe aucune réaction. Les 2 métaux appartiennent à 2 systèmes cristallins différents : rhomboédrique pour le bismuth, cubique pour l'étain.

Pour le système bismuth-plomb maintenu 7 h. à 300° on observe une très légère diffusion du plomb dans le bismuth avec oxydation superficielle mais il n'y a pas de diffusion du bismuth dans le plomb; la facile diffusion du plomb dans les métaux est seule en cause dans ce dernier cas et il n'y a pas de phénomène de diffusion réciproque.

N° 19. — Chaleurs de combustion du phénol, du m-crésol et de leurs éthers; par M. Marius BADOCHÉ.

(17.12.1940.)

Les chaleurs de combustion de deux phénols et de trois éthers ont été mesurés; ce sont : le phénol, 7756,9 cal.; le m-crésol, 8185,2 cal.; l'anisol, 8351,3 cal.; le phénétol, 8639,8 cal.; le m-méthoxyméthylbenzène, 8647,8 cal.; ces résultats sont rapportés à la combustion isothermique à 17° et à vol. const. de 1 g. de substance (vide).

A partir de ces valeurs, on a pu vérifier que l'addition de CH_2 à un atome de carbone augmente la chaleur de combustion d'une valeur voisine de 153,5 k.-cal.; tandis que l'addition de ce même CH_2 à un atome d'oxygène phénolique conduit à une augmentation de 171,5 k.-cal.

Enfin, on a constaté que l'addition d'un atome d'oxygène au carbone benzénique (phénol) entraîne une perte de chaleur de combustion de 51 k.-cal.

Lorsqu'on recherche dans la littérature, la chaleur de combustion du phénol, on constate que les différentes valeurs indiquées jusqu'à ce jour présentent une divergence appréciable. Ces valeurs, datent du début de l'emploi de la bombe en calorimétrie, elles ont été faites de 1886 à 1888 par Stohmann et ses collaborateurs (1) d'une part, et par Berthelot, Vieille et Longuinine (2), d'autre part. Si, depuis cette époque le phénol, bien que d'un accès facile, n'a pas suscité de nouvelles recherches, c'est qu'à ce moment, Berthelot avait apporté une attention particulière à cette détermination. Une vingtaine de mesures avaient été faites avec Vieille d'abord, avec Longuinine l'année suivante; à la suite de plusieurs séries de déterminations, ils arrivèrent aux moyennes de 7835,6; 7815,9 et 7805,1 cal./g., tandis que Stohmann n'avait trouvé que 7716 cal./g. Devant de tels chiffres, on hésite évidemment avant de fixer son choix.

Certains faits tendent à montrer que les valeurs de Berthelot sont trop fortes; en effet, dans le mémoire avec Longuinine, les auteurs adoptent pour chaleur de combustion du naphthalène 9692 cal./g. valeur qui résulte, disent-ils, de 27 déterminations faites par des groupes d'expérimentateurs distincts et sur des échantillons différents.

Or, d'après des travaux plus récents, ceux de Verkade et Coops (3) en particulier, il ressort que la chaleur de combustion du naphthalène est de 9616 cal./g. (air), soit un écart de 0,7 0/0 entre les deux nombres. On est en droit de supposer que cette plus-value subsiste également pour le phénol, et si à la valeur de Berthelot, on fait subir une réduction de 0,7 0/0 on arrive au chiffre de 7761 cal./g. Nous verrons par la suite que nos propres déterminations nous ont conduit à une moyenne très voisine de ce nombre.

Si le phénol est une substance facile à se procurer, il n'en reste pas moins qu'on éprouve quelques difficultés à obtenir de bonnes combustions du fait de sa volatilité. Pour y arriver, il est nécessaire de mettre le phénol à l'abri de l'évaporation pendant le laps de temps qui sépare la pesée de la combustion. Nous n'avons trouvé aucune indication sur la façon dont furent effectuées les combustions antérieures aux nôtres. Cependant, nous avons reconnu que si on se contente de poser la pastille de phénol sur la nacelle comme on le fait habituellement, on obtient chaque fois des combustions incomplètes. Les gaz issus de la combustion possèdent une forte odeur aromatique et les résultats qui en découlent conduisent à des valeurs plus faibles, 0,25 0/0 environ, que si l'on protège la substance contre l'évaporation.

Berthelot le premier, a préconisé, pour les substances solides volatiles, l'emploi de sacs à parois minces de gélatine ou de collodion, ce dispositif nécessite un tarage préalable du combustible auxiliaire. Nous avons pu éviter cette opération supplémentaire,

qui est en même temps une source d'erreur, en utilisant le dispositif suivant : la pastille de phénol repose, comme à l'ordinaire, sur la mèche de coton poudre placée dans la nacelle ; on coiffe ensuite la pastille par une légère cloche de verre, 0,2 g. à 0,3 g., à parois très minces et à bords nets, une brèche étroite est ménagée pour le passage de la mèche servant à la mise de feu. Après la combustion, on retrouve le verre fondu en une bille pleine sans occlusion de substance, ni de charbon.

Nous avons cherché également, lors de la mise en pastille, à protéger autant que possible, le phénol contre l'humidité atmosphérique. Le pastilleur était constitué par un tube de verre épais de 12 mm. de diamètre et par un piston de verre. Le phénol était introduit directement dans le moule par distillation dans le vide. Pour cela, on place le moule à l'intérieur d'un tube à essai, qui est adapté ensuite à l'appareil distillatoire. Pendant la distillation, du phénol liquide coule dans le moule et se solidifie à la partie inférieure. Quand le moule est rempli aux trois quarts, on arrête la distillation, on réchauffe le tube à essai vers 40° pour faciliter le démoulage. On sort le pastilleur, on démoule immédiatement à l'aide du piston de verre ; on découpe les pastilles à la dimension voulue et on les conserve dans un dessiccateur en présence d'acide sulfurique.

En dehors du phénol, nous avons effectué des déterminations calorimétriques sur le méta-crésol, l'anisol, le phénétole, et l'éther méthylique du méta-crésol ou méthoxy-3-méthylbenzène.

En brûlant ces substances, nous avons voulu apporter une vérification, sur des molécules relativement peu compliquées, de l'augmentation de chaleur résultant de l'introduction du groupement CH_2 , ainsi que des variations de cette augmentation quand varie le mode de liaison du radical ; l'énergie de liaison étant différente quand le CH_2 est lié à un atome de carbone ou quand il est relié à un atome d'oxygène ; cette remarque est classique.

Toutes ces substances, à l'exception du phénol sont liquides, comme on le sait, à la température ordinaire ; leur tension de vapeur, quoique faible, n'est pas complètement négligeable, ainsi que nous avons pu le constater au cours des combustions. Chaque fois que la substance fut brûlée en vase ouvert, la chaleur de combustion était plus faible que lorsque la combustion s'effectuait avec le liquide préalablement enfermé dans un récipient clos. Nous indiquons d'ailleurs, dans l'étude particulière à chaque substance, les valeurs que nous ont fourni les deux modes de combustion.

Pour les essais en récipient clos, nous avons utilisé un dispositif préconisé par Berthelot et Delépine (4) consistant à enfermer le liquide dans un petit flacon en verre mince obturé par un bouchon de verre ; le récipient, dans nos essais, était très léger et pesait de 0,3 g. à 0,4 g. L'emploi du flacon nécessite l'utilisation d'un combustible auxiliaire pour la mise de feu ; nous nous sommes servi de l'acide benzoïque étalonné par le Bureau International des Etalons physico-chimiques de Bruxelles, c'est-à-dire celui qui a

été employé pour le tarage de la bombe, la chaleur de combustion de cet acide étant de 6324 cal./g. (air).

Enfin rappelons que l'équivalent en eau de la bombe et des accessoires est le même que celui utilisé dans nos déterminations antérieures (5). Des essais de contrôle effectués de temps à autre, en brûlant de l'acide benzoïque, ont montré qu'on retrouve cette constante expérimentale à moins de 1 0/00; par suite toutes nos mesures sont faites avec l'équivalent en eau de 2499,6 cal. à 17° et pour une pression d'oxygène de 30 atmosphères.

Phénol. $C_6H_5.OH.$

Le phénol a été soumis à plusieurs rectifications dans le vide; Eb. : 80° sous 14 mm., F. 41°,5-42°, le point de fusion étant pris une première fois au tube capillaire et une deuxième fois, le thermomètre plongeant dans la masse. Nos déterminations thermochimiques ont été effectuées sur deux échantillons; l'un de ceux-ci existait au laboratoire depuis de nombreuses années; il a fourni les valeurs de quatre premières combustions inscrites au tableau I et dont la moyenne est de 7758 cal./g. (air), soit 7750,5 cal./g. (vide) avec $d_4^{20} = 1,075$ (6); pression d'oxygène 25 atmosphères.

L'autre échantillon, acheté tout récemment, a donné une chaleur de combustion un peu plus élevée, ce sont les trois derniers essais du tableau I, $q. = 7764,3$ cal./g. (air) ou $q. = 7756,9$ (vide); pression d'oxygène, 30 atmosphères. C'est cette dernière que nous adopterons pour la chaleur de combustion du phénol.

Comme par la suite, nous avons comparé la chaleur de combustion du phénol à celles de son homologue et de ses éthers qui sont liquides, nous avons calculé la chaleur de combustion à 17° du phénol liquide. Pour cela, on a utilisé les constantes thermiques relevées dans la littérature et qui sont: chaleur spécifique du phénol solide à 290°,3 (temp. absolue) $c_p. = 0,308$ cal./g. (7); chal. spécif. du phénol liquide à 70° $c = 0,5486$ cal./g. (8); chaleur latente de fus., valeur expérimentale $L = 24,9$ cal./g. à 42° (9).

m-crésol (1) $CH_3.C_6H_4.OH$ (3).

Le *m*-crésol a été purifié par cristallisation, en le laissant plusieurs jours à la glacière. La partie huileuse est soutirée et le magma cristallin est soumis à plusieurs rectifications sous pression réduite. Finalement le produit possédait les constantes suivantes: Eb. : 73° sous 3 mm., F. = 11° (thermomètre plongeant dans la masse), $n_D^{25} = 1,5400$.

Le *m*-crésol a été brûlé sous une pression d'oxygène de 30 atmosphères, les résultats sont résumés dans le tableau II; $q. exp. = 8192,9$ cal./g. à 17°; $q. isoth. = 8185,2$ cal./g. avec $d. = 1,034$ (10).

Afin de ne pas surcharger le tableau, nous ne faisons pas figurer le détail de nos combustions en vase ouvert, nous indiquons simplement ici les résultats des quatre combustions: $q. exp. = 8187,5$; 8184,9; 8189,1 et 8182,9 cal./g.; moyenne 8186,1. L'écart entre les

TABLEAU I.

Phénol.

N°	Poids de substance		Poids d'acide benzoïque	Poids de coton poudre	Accroissement de température		NO ₂ H formé sol. n/10 en cm ³	Chaleur de combust. par g. à 17°	
	(Air)	(Vide)			Observé	Corrigé		Expér. (air)	Isotherm. (vide)
1	0,9242	0,9251		0,0034	2,875	2,8773	7,9	7759,5	7751,9
2	0,9389	0,9398		0,0037	2,922	2,924	8,6	7760,5	7753,1
3	1,0316	1,0326		0,0035	3,207	3,2087	8,5	7753,4	7745,9
4	0,9336	0,9345		0,0034	2,905	2,9065	8,3	7758,9	7751,4
<i>Moyenne</i>								7758,0	7750,5
5	0,9560	0,9569		0,0025	2,973	2,9775	8,7	7765,8	7758,5
6	0,9320	0,9329		0,0027	2,899	2,903	9,6	7764,1	7756,6
7	0,7439	0,7446		0,0023	2,314	2,317	1,9	7762,9	7753,6
<i>Moyenne</i>								7764,3	7756,9

TABLEAU II.

m-Crésol.

1	0,8747	0,8735	0,0987	0,0020	3,120	3,1235	8,6	8192,8	8183,4
2	0,7054	0,7062	0,1491	0,0018	2,988	2,991	7,8	8194,5	8186,4
3	0,7419	0,7426	0,1562	0,0011	2,829	2,832	9,0	8189,0	8181,4
4	0,8234	0,8242	0,1591	0,0013	3,106	2,1085	8,8	8193,4	8187,5
<i>Moyenne</i>								8192,9	8185,2

TABLEAU III.

Anisol.

1	0,8436	0,8445	0,0968	0,0020	3,071	3,0735	8,6	8360,9	8352,0
2	0,8007	0,8015	0,1594	0,0017	3,087	3,088	9,2	8359,5	8351,1
3	0,7583	0,7591	0,1909	0,0016	3,023	3,025	7,8	8359,5	8350,7
4	0,7708	0,7716	0,1618	0,0016	2,991	2,994	8,9	8360,1	8351,4
<i>Moyenne</i>								8360,0	8351,3

TABLEAU IV.

Phénétol.

1	0,7520	0,7528	0,1047	0,0018	2,873	2,873	7,3	8640,6	8640,5
2	0,7772	0,7780	0,1475	0,0020	3,067	3,068	9,7	8647,0	8638,2
3	0,7317	0,7325	0,1709	0,0018	2,970	2,972	9,8	8650,8	8641,3
4	0,7457	0,7465	0,1515	0,0018	2,968	2,970	8,0	8649,5	8640,4
5	0,8347	0,8356	0,1622	0,0022	3,302	3,3030	9,2	8648,2	8638,8
<i>Moyenne</i>								8649,0	8639,8

TABLEAU V.

m-Méthoxyméthylbenzène.

1	0,6687	0,6695	0,1944	0,0017	2,812	2,816	8,5	8663,4	8653,1
2	0,7853	0,7862	0,1407	0,0014	3,080	3,082	9	8658,2	8646,2
3	0,7613	0,7622	0,1197	0,0015	2,943	2,946	9,1	8656,5	8646,2
4	0,7346	0,7355	0,1416	0,0017	2,906	2,909	8,9	8656,3	8645,8
<i>Moyenne</i>								8658,1	8647,9

deux séries de mesures est peu important, il n'atteint pas 1 p.1000; ce qui montre que la volatilité à la température ordinaire du *m*-crésol est très faible.

Anisol $C_6H_5.O.CH_3$.

L'échantillon d'anisol qui a servi à nos mesures existait au laboratoire depuis une quinzaine d'années; il avait été à l'époque soigneusement rectifié, et conservé sur chlorure de calcium depuis ce moment. Nous l'avons tout d'abord rectifié, puis laissé pendant un mois sur du sodium en fil pour éliminer les dernières traces de phénol non séparable complètement par distillation, enfin l'anisol a été à nouveau rectifié et présentait les constantes suivantes: Eb. : 48° sous 14 mm.; $n_D^{20} = 1,5168$.

Les résultats des combustions faites sous 30 atmosphères sont résumés dans le tableau III; q. exp. = 8360 cal./g. à 17°; q. isotherm. = 8351,3 cal./g. avec $d_4^{20} = 0,994$ (11).

En vase ouvert deux combustions ont donné 8322,9 et 8322,5 cal./g. (air), soit un écart de 0,44 pour 100 en moins. On se rend compte immédiatement de la nécessité de se mettre à l'abri de l'évaporation pour effectuer des déterminations convenables.

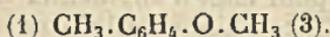
Phénéto $C_6H_5.O.C_2H_5$.

Tous les échantillons de phénéto, récents ou anciens, que nous avons pu nous procurer, contenaient une proportion importante de phénol; ce phénol est d'ailleurs impossible à éliminer totalement par distillation. Ce n'est que par un contact prolongé, pendant plusieurs mois, sur du sodium en fil qu'on arrive à soustraire l'impureté. Après six rectifications on arrive aux constantes suivantes: Eb. : 62° sous 14 mm.; $n_D^{20} = 1,5080$.

Les combustions effectuées sous pression d'oxygène de 30 atmosphères laissent parfois une trace de charbon. c'est ainsi que dans les essais 2 et 5 du tableau IV on retrouve respectivement 0,0004 g. et 0,0002 g. de charbon. q. exp. = 8649 cal./g.; q. isotherm. = 8639,8 cal./g. à 17°; $d_4^{20} = 0,966$ (11).

Deux nouveaux essais en vase ouvert ont conduit aux valeurs: 8631,4 et 8634,4 cal./g. La moyenne comparée à la précédente fait ressortir un écart de 0.18 0/0 en moins.

Méthoxy-3-méthyl-1-benzène (méta-méthoxy-méthyl-benzène)



Le *m*-méthoxy-méthyl-benzène a été préparé en faisant réagir le *m*-crésol pur sur le sulfate de méthyle en présence de soude, suivant le mode opératoire décrit dans *Organic Synthese* (12) à propos de la préparation de l'anisol.

Après dessiccation sur le chlorure de calcium puis rectification, on laisse en contact avec du sodium en fil pendant un mois. On

rectifié à nouveau : Eb. : 66° sous 14 mm. ; $n_D^{20} = 1,5127$ et $d_4^{20} = 0,9720$.

Les combustions effectuées toujours sous 30 atmosphères se trouvent résumées au tableau V et ont fourni la moyenne suivante : q. exp. = 8658,1 ; q. isotherm. = 8647,8.

Le *m*-méthoxy-méthyl-benzène brûlé en vase ouvert a donné pour deux essais : 8639,3 et 8631,7 cal./g., dont la moyenne fournit une valeur 0,26 0/0 plus faible que celle obtenue en récipient clos.

La comparaison de nos valeurs expérimentales à celles déterminées antérieurement, tableau VI, fait ressortir un écart surtout important pour les deux substances à fonction phénolique, l'écart enregistré varie de 0,6 à 1,2 0/0. Celui-ci est beaucoup plus faible quand on passe à leurs éthers, l'écart n'atteint tout au plus que 0,3 0/0.

TABLEAU VI.

Substances	cal./g.	Q_p K. cal. (air)	Noms des Auteurs
Phénol solide.....	7716	723,65	Stohmann, Rodatz et Herzberg (1).
— —	7835,6		Berthelot et Vieille (2).
— —	7762,6		Berthelot et Louguinine (2).
— —	7845,9		— —
— —	7806,1		— —
— —	7764,3	730,20	Badoche.
<i>m</i> -Crésol.....	8157		Stohmann (13).
—		896,14	Swarts (14).
—	8192,9	885,3	Badoche.
Anisol.....	8345		Stohmann (13).
—	8360		Badoche.
Phénétol.....	8366		Stohmann (13).
—		1060,27	Swarts (14).
—	8649	1055,83	Badoche.
<i>m</i> -méthoxyméthylbenzène.	8666		Stohmann (13).
— —	8658,1		Badoche.

Conclusions. — Nous avons complété cette étude par le calcul des chaleurs de combustion moléculaires à volume constant Q et à pression constante Q_p (vide, isotherm.) ainsi que par la chaleur de formation à partir des éléments ; les données qui nous ont servi pour le calcul de cette dernière sont celles que nous avons déjà utilisées dans nos publications précédentes (5). L'ensemble des résultats se trouve inscrit au tableau VII. Nous avons adjoint, à nos déterminations, les chaleurs de combustion (vide) du benzène et du toluène, tirées des travaux de W. Richards et H. S. Davis (15).

L'examen de ces valeurs permet d'en tirer quelques déductions, nous les avons groupées dans le tableau VIII.

1° L'addition d'un groupement CH_2 à l'atome de carbone du noyau benzénique, a pour effet d'augmenter la chaleur de combustion de 153,5 k./cal. Cette augmentation conserve sensiblement la même valeur lorsque l'addition a lieu en chaîne latérale. Cette chaleur d'homologie a été représentée sur le tableau par des flèches verticales ; valeur qui est très voisine de celle que nous avons trouvée, 154,5 k./cal. pour des substances plus compliquées (5).

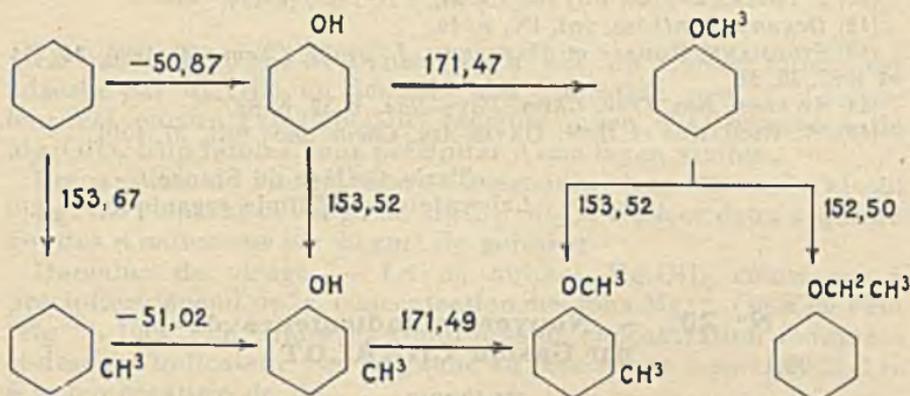
2° L'addition d'un atome d'oxygène à un atome de carbone du noyau benzénique, pour constituer la fonction phénolique, provoque une diminution de la chaleur de combustion de 51 k./cal.,

laquelle est représentée, avec le signe -, sur les flèches horizontales.

TABLEAU VII.

Substances	Formules	Poids mol.	Q_p à 17° K. cal.	Q_p à 17° K. cal.	C. F. à 17°
Benzène	C_6H_6	78,04	781,85	782,72	- 11,15
Phénol sol.....	C_6H_5O	94,04	729,50	730,08	+ 41,49
— liquide.....	730,27	731,85	+ 39,72
Toluène	C_7H_8	92,00	935,23	930,39	- 2,05
<i>m</i> -Crésol.....	C_7H_8O	108,06	884,50	885,37	+ 48,97
Anisol.....	C_7H_8O	108,06	902,45	903,32	+ 31,02
PhénétoL.....	$C_8H_{10}O$	122,07	1054,73	1055,89	+ 41,22
<i>m</i> -Méthoxy-méthylbenzène	$C_8H_{10}O$	122,07	1055,70	1056,86	+ 40,25

TABLEAU VIII.



On remarque que le groupement OH phénolique détermine une perte d'énergie plus grande que lorsque ce même groupement OH appartient à une fonction alcool primaire. C'est ainsi que l'addition d'un atome d'oxygène au radical méthyle du toluène pour former l'alcool benzylique* ne détermine qu'une diminution de la chaleur de combustion d'environ 45 k./cal.

3° L'addition du groupe CH_3 à l'atome d'oxygène de la fonction phénolique, pour donner naissance à l'éther, conduit à une augmentation de chaleur de 171,5 k./cal. Cette chaleur d'éthérisation a été indiquée, avec le signe +, sur les flèches horizontales. Ainsi, l'addition de CH_2 à l'atome d'oxygène détermine une réserve d'énergie plus grande de 18 k./cal. que si le même CH_2 est fixé sur un atome de carbone.

4° Le phénétoL et le *m*-méthoxyméthylbenzène qui possèdent la même fonction éther, ainsi que la même composition centésimale, et qui ne diffèrent que par la position d'un CH_2 , possèdent des chaleurs de combustion sensiblement identiques; l'écart entre les deux valeurs est inférieur à 1 0/00. On peut donc supposer que l'on rencontrera cette même concordance chez les dérivés de ces deux substances identiquement substituées.

(*) Pour cette comparaison nous avons emprunté la chaleur de combustion de l'alcool benzylique, 8244 cal./g. (air), aux travaux de P. LARDRIEU, F. BAYLOQC et J. R. JOHNSON, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1929, 45, 44.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) STOIMANN, RODATZ et HERZBERG, *J. prakt. Chem.* (2), 1886, 33, 464.
 (2) BERTHELOT et VIELLE, *Ann. de Chim. et de Phys.* (6), 1887, 10, 433.—
 BERTHELOT et LONGUININE, *Ibid.* (6) 1888, 13, 321.
 (3) VERKADE et COOPS, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1928, 47, 709.
 (4) BERTHELOT et DELÉPINE, *Ann. de Chim. et de Phys.* (7), 1900, 21, 289.
 (5) BADOUCHE, *Bull. Soc. Chim* (5), 1937, 4, 549; (5), 1939, 6, 570.
 (6) BRAMLEY, *Soc. London*, 1916, 103, 29.
 (7) PARKS, HUFFMAN et BARMORE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1933, 55, 2733.
 (8) J. B. FERGUSON, *Trans. Roy. Soc. Canada*, 1923, 3, 160.
 (9) PETERSON, *Recueil des Constantes physiques*, 1913, p. 324.
 (10) RICHARDS, STULL, MATHEWS, SPEYERS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1912, 34, 986.
 (11) J. ESTERMANN, *Z. Physik. Chim.*, 1 B, 1928, p. 134.
 (12) *Organic Synthèse*, vol. IX, p. 12.
 (13) STOIMANN, RODATZ et HERZBERG, *J. prakt. Chem.* (2), 1886, 34, 311 et 1887, 35, 22.
 (14) SWARTS, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas.* t. 32, p. 82.
 (15) W. RICHARDS et H. S. DAVIS, *Am. Chem. Soc.*, 1915, 37, 1016.

(Paris, Collège de France,
 Laboratoire de Chimie organique.)

N° 20. — Nouveaux indicateurs de pH
 par Gaston CHARLOT

(24.12.1940.)

Parmi les réactifs organiques utilisés en analyse qualitative, ceux qui sont des indicateurs d'adsorption des hydroxydes peuvent être considérés comme indicateurs de pH .

Ainsi le système jaune thiazol - Mg^{++} vire du jaune au rouge à pH $11,00 \pm 0,15$. Le système paranitrobenzène azo résorcine - Mg^{++} vire du jaune au bleu au même pH .

De très nombreux réactifs organiques ont été proposés au cours de ces dernières années pour l'analyse qualitative. Un certain nombre de ces composés sont des indicateurs d'adsorption. L'ion que l'on veut caractériser est précipité soit à l'état de sel peu soluble soit à l'état d'hydroxyde en présence du réactif. Le précipité adsorbe à sa surface une partie du colorant avec changement de couleur. Par exemple, le jaune thiazol J est adsorbé par l'hydroxyde de magnésium en prenant une coloration rose. On peut ainsi déceler les ions magnésium avec une grande sensibilité.

Soit une solution acide contenant du jaune thiazol et des ions magnésium. Si l'on ajoute peu à peu une base forte, le changement de couleur du jaune au rose a lieu au moment où $Mg(OH)_2$ commence à apparaître, donc à un pH déterminé. Réciproquement l'addition d'acide dans la solution colorée en rose détermine le

changement de couleur en même temps que $Mg(OH)_2$ disparaît. Le système jaune thiazol- Mg^{++} constitue un indicateur de p .

Un bon indicateur de p_H doit remplir certaines conditions :
 1° Le changement de couleur doit être réversible et très rapide ;
 2° Le virage doit s'effectuer entre des limites de p_H aussi restreintes que possible ;
 3° Le changement de couleur ne doit consommer qu'une quantité négligeable d'ions H^+ ou OH^- .

Etant donné le nombre important de réactifs d'adsorption proposés pour l'analyse qualitative, il semble que l'on puisse trouver des indicateurs intéressants. Nous décrivons à titre d'exemple deux indicateurs qui remplissent les conditions précédentes :

Jaune thiazol J — Hydroxyde de magnésium.

Le jaune thiazol J St-Denis (ou n° 813 du Colour Index) est adsorbé par $Mg(OH)_2$ en donnant une coloration rose (1). La couleur est encore extrêmement sensible avec des quantités de $Mg(OH)_2$ trop faibles pour précipiter d'une façon visible.

Préparation de l'indicateur. — Dissoudre dans 100 cm^3 d'alcool 0,3 g. du colorant et 0,5 g. de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Utiliser deux à quatre gouttes d'indicateur par 20 cm^3 de solution.

Domaine de virage. — Le p_H auquel $Mg(OH)_2$ commence à précipiter dépend de la concentration des ions Mg^{++} . On a en effet $[Mg^{++}] \cdot [OH^-]^2 = K$. Dans les conditions de concentration indiquées ci-dessus l'indicateur vire du jaune au rose rouge à $p_H 11,00 \pm 0,15$ à la température de 15°.

N. — Les déterminations de p_H ont été faites au moyen de l'électrode de verre dans des solutions tamponnés $NaOH + CO_3Na_2$.

Causes d'erreurs. — Al^{+++} , Zn^{++} , Mn^{++} gênent s'ils sont présents à forte concentration car leurs hydroxydes se colorent aussi par adsorption du jaune thiazol.

En présence d'ions phosphoriques et d'ions ammonium, le phosphate ammoniaco-magnésien moins soluble que $Mg(OH)_2$ a tendance à se former. Le p_H de virage se trouve augmenté. Il atteint 11,50 dans des solutions normales de phosphate d'ammonium.

Paranitrobenzèneazoresorcine-hydroxyde de magnésium.

Parmi les nombreux colorants indiqués pour la recherche du magnésium, le paranitrobenzèneazoresorcine est l'un des plus sensibles (2). En l'absence de magnésium, ce colorant est jaune en milieu acide, violet pâle en milieu alcalin. En présence de Mg^{++} il y a passage du jaune au bleu au moment où l'hydroxyde de magnésium apparaît.

Préparation de l'indicateur. — 1. Solution de paranitrobenzèneazoresorcine 1/1000 dans une solution de soude N/100.

2. Solution de chlorure de magnésium à 0,5 pour 100 cm^3 d'eau. Par 20 cm^3 de solution, utiliser 3-4 gouttes de chacune des solutions qui ne peuvent être mélangées au préalable.

L'indicateur vire du jaune au bleu en passant par le vert à p_H 11,00 \pm 0,15.

Remarques. — Le domaine de virage des indicateurs proposés est très restreint.

D'autre part ils sont utilisables dans un domaine de p_H dans lequel les indicateurs usuels sont peu sensibles.

Applications. — Ces deux indicateurs sont utilisables en acidimétrie dans les titrages suivants :

En solution normale, tous les acides dont la constante de dissociation est supérieure ou égale à 10^{-8} peuvent être titrés avec une erreur $\leq 0,2$ 0/0. Les acides dont la constante est égale à environ 10^{-9} peuvent être titrés avec une erreur $\leq 0,5$ 0/0 en solution normale. Dans tous les cas, on doit employer une base forte non carbonatée.

Les indicateurs peuvent aussi être employés dans les séparations en milieu de p_H contrôlé en particulier dans la séparation de Mg^{++} des cations précipitables en milieu moins alcalin Ni^{++} , Co^{++} , etc.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) I. M. KOLTHOFF *Chem. Weekblad*, 1927, 24, 254.
 (2) E. EGRHWE *Z. anal. Chem.*, 1929, 76, 354.

Laboratoire de Chimie analytique
 de l'Ecole de Physique et de Chimie industrielles.

N° 21. — L'iode et ses dérivés, indicateurs d'oxydo-réduction ; par Gaston CHARLOT.

(24.12.1940.)

Les systèmes $2I^- \rightleftharpoons I_2 + 2e$. et $I_2 + 2Cl^- \rightleftharpoons 2ICl + 2e$ peuvent être utilisés comme indicateurs d'oxydo-réduction en présence de tétrachlorure de carbone. Les potentiels de virage sont respectivement de 0,65 v. jusqu'à p_H 7-8 et de 1,05 v. en présence d'un grand excès d'ions chlorhydriques jusque vers p_H 5.

Les composés d'adsorption colorés que donne l'iode en présence d'iodure avec l'empois d'amidon, « l'amidon soluble », le glycogène, l' α -naphthoflavone, etc. peuvent être utilisés comme indicateurs d'oxydo-réduction par apparition de l'iode jusque vers p_H 8 (0,65 v.) et par disparition de I^- jusque vers p_H 8 (0,91 v.).

Nous donnons quelques applications nouvelles : dosage de la chloramine T par As_3^+ en milieu chlorhydrique, de As_3^+ et de Sb_3^+ par le bromate en milieu sulfurique 9-10 N, etc.

1. L'IODE INDICATEUR D'OXYDO-RÉDUCTION.

1. — Le système $I_2 + 2e \rightleftharpoons 2I^-$ est réversible. L'addition d'une substance suffisamment réductrice fait disparaître la coloration

jaune de l'iode, l'oxydation la fait réapparaître. La coloration de l'iode en solution aqueuse est suffisamment sensible pour avoir été utilisée en iodométrie depuis de nombreuses années. En l'absence d'autres corps colorés, la coloration jaune est encore perceptible dans une solution $5 \cdot 10^{-5}$ normale. On peut donc utiliser une trace d'iode comme indicateur d'oxydo-réduction. Soit une solution acide de chlorure stanneux. Ajoutons une goutte d'iodure de potassium M/10 pour 100 cm³. Faisons tomber goutte à goutte du permanganate de potassium. Sn⁺⁺ sera oxydé en Sn⁴⁺ puis I⁻ sera oxydé en I₂; la coloration de l'iode apparaîtra au terme de la réaction.

2. — Le système $I_2 + 2Cl^- \rightleftharpoons 2ICl + 2e$ peut être utilisé pour les mêmes raisons comme indicateur d'oxydo-réduction en milieu acide et en présence d'un excès d'ions chlorhydriques. Si, dans la solution précédente, nous continuons à faire tomber MnO₄K, la coloration de l'iode disparaît par formation de ICl ou plus exactement du complexe ICl₂⁻.

Le premier indicateur d'oxydo-réduction qui correspond à l'apparition de l'iode par oxydation de I⁻ vire à un potentiel de 0,65 v. environ pour une goutte N/10 dans 100 cm³. (Potentiel rapporté à celui de l'électrode normale d'hydrogène). Le deuxième virage qui correspond à la disparition de l'iode oxydé à l'état de ICl a lieu à un potentiel de 1,05 v. environ.

Malheureusement l'utilisation de ces indicateurs est limitée: 1° par la sensibilité de la coloration qui ne permet pas l'utilisation de solutions plus diluées que N/10; 2° les solutions utilisées ne doivent pas être colorées par d'autres ions. La présence de l'iode peut être sensibilisée de deux façons: 1° par addition de quelques centimètres cubes de tétrachlorure de carbone ou de chloroforme: L'apparition et la disparition de la coloration violette dans le solvant organique est encore sensible avec des solutions d'iode 10⁻⁵N et l'on peut alors utiliser des solutions colorées; 2° par formation de composés d'adsorption de l'iode très colorés avec l'empois d'amidon, « l'amidon soluble », le glycogène, l' α -naphthoflavone, etc.

II. IODE SOLVANT ORGANIQUE.

L'indicateur d'oxydo-réduction peut être ainsi constitué: 4 à 5 gouttes d'iodure de potassium N/100 et 5 cm³ de tétrachlorure de carbone par 100 cm³ de solution. Le dosage est effectué dans une fiole bouchée émeri et la solution doit être agitée énergiquement au cours du dosage. Les potentiels de virage sont les mêmes que précédemment: 0,65 v. pour l'apparition de la coloration de l'iode, 1,05 v. pour sa disparition.

III. COMPOSÉS D'ADSORPTION DE L'IODE.

L'iode donne avec un certain nombre de composés, et en présence de I⁻, des composés d'adsorption fortement colorés. L'étude de ces composés a donné lieu à de nombreux travaux (1).

Empois d'amidon. — Coloration bleue. Limite de sensibilité : iode 10^{-5} N.

Afin d'étudier les changements de couleur de cet indicateur, nous avons effectué, au moyen du dispositif habituel, l'étude potentiométrique de l'oxydation d'une solution d'iodeure de potassium N/100 traitée par du bromate de potassium N/10 en milieu acide chlorhydrique normal. Les résultats figurent sur le tableau ci-dessous et sont reportés sur le graphique ci-contre.

100 cm³ ClH N; 10 cm³ IK 0,886 $\frac{N}{10}$; Empois d'amidon : 5 cm³; BrO₃K 0,918 $\frac{10}{N}$.

Cm ³ de BrO ₃ K	Potentiel en centivolts	Cm ³ de BrO ₃ K	Potentiel en centivolts
0	62,0	9,20	78,0
0,50	62,5 bleu	9,30	79,0
1,00	63,5	9,50	86,0
4,00	67,0	10,00	91,0 décoloré
7,00	70,0	15,00	94,5
8,00	72,0	16,00	96,0
9,00	73,5	20,00	96,0
9,10	76,0		

On constate en examinant le graphique (*fig. 1*) que l'iodeure est d'abord oxydé en iode; le système $I_2/2I^-$ ou I_3^-/I^- correspond au

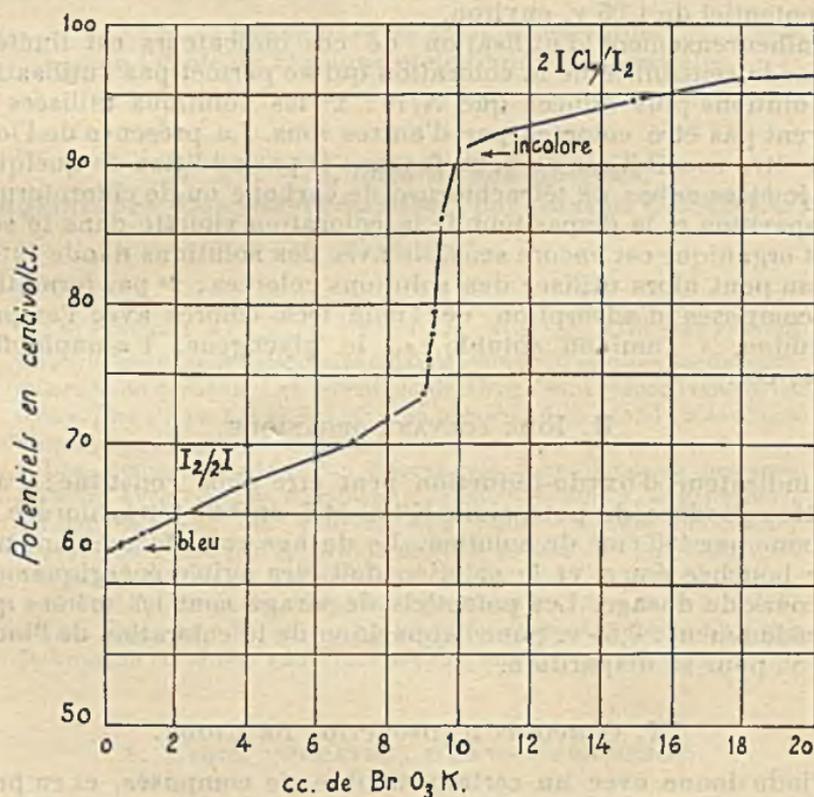


Fig. 1

premier palier. La coloration bleue apparaît à 0,625 v. par mise en liberté d'une trace d'iode. La coloration disparaît à 0,91 v. vraisemblablement par disparition de I^- . Nous avons ensuite oxydation de I_2 en ICl_2^- ; le système $I_2/2ICl$ correspond au second palier.

Préparation de l'indicateur. — Par 100 cm³ de solution, introduire 5 cm³ d'empois d'amidon et quelques gouttes de solution de IK N/100.

« Amidon soluble » ou Saponarine. — Coloration bleue. Sensibilité moindre $5 \cdot 10^{-5}$ N. Mêmes potentiels de virage.

Glycogène. — Coloration brun rouge. Limite de sensibilité; 10^{-4} N. Mêmes potentiels de virage.

α -Naphthoflavone. — Coloration bleue. La sensibilité est encore plus grande qu'avec l'empois d'amidon. Limite: $2 \cdot 10^{-6}$ N. De ce fait l' α -naphthoflavone peut être utilisée en milieu plus dilué ou en solution plus acide, particulièrement en milieu chlorhydrique où toutes les sensibilités se trouvent diminuées. Malheureusement, l'intensité de la coloration bleue ne peut être augmentée au delà du bleu ciel sous peine de précipitation.

Préparation de l'indicateur. — Solution alcoolique saturée d' α -naphthoflavone deux gouttes; IK N/100 une goutte; pour 100 cm³ de solution.

Acide plati-iodhydrique. — On peut aussi utiliser comme indicateur la coloration brun rose que donnent les iodures avec l'acide platichlorhydrique.

Préparation de l'indicateur. — Mélanger une goutte d'acide plati-chlorhydrique à 1 0/0 avec 1 cm³ d'iodure de potassium à 1 0/0. 10 gouttes de cette solution conviennent pour 100 cm³. Virage du rosé à l'incoloré. Les propriétés sont sensiblement les mêmes que celles des indicateurs précédents.

INFLUENCE DU p_H .

1. *Iode-solvant organique.* — Le système $I_2/2I^-$ ou $I_3^-/3I^-$ a un potentiel normal sensiblement constant de p_H 0 à p_H 7. Au-dessus de p_H 7 le potentiel baisse légèrement et l'iode disparaît partiellement par formation de IOH et I^- . L'apparition de la coloration par formation d'iode a lieu de p_H 0 à p_H 7 vers 0,65 v. Au-dessus de p_H 7 le potentiel s'abaisse légèrement. La coloration perd sa sensibilité vers p_H 9.

La disparition de coloration par formation de I Cl a lieu vers 1,05 v. depuis les milieux de ClH concentré jusque vers p_H 5-6 en présence de suffisamment d'ions Cl^- . Au delà I Cl est hydrolysé.

2. *Composés d'adsorption de l'iode.* — De p_H 0 à p_H 7 les deux virages ont lieu respectivement à 0,65 v. et 0,91 v. En milieu très chlorhydrique, la sensibilité de la coloration est diminuée par suite de la formation de I_2Cl^- . On ne peut trouver d'indicateur convenable au delà de ClH 4N même avec l' α -naphthoflavone qui reste toujours plus sensible. En milieu sulfurique, on peut opérer jusqu'aux concentrations 9-10 N. Au delà de p_H 7, l'iode disparaît en partie à l'état d'hypoiodite: $I_2 + 2OH^- \rightleftharpoons IOH + I^-$ la sensibilité se trouve d'autant plus diminuée que le p_H est plus élevé. Le potentiel de virage est aussi abaissé. Le premier virage a lieu à 0,50

v. pour p_{H} 8,3; le 2^e virage a lieu à 0,75 v. Dans ce dernier cas seul ClONa peut être utilisé parmi les oxydants courants.

APPLICATIONS.

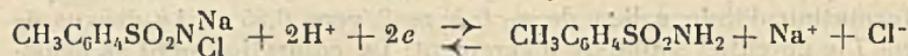
L'iodométrie utilise l'apparition et la disparition de l'iode soit seul, soit en présence de solvants organiques, soit en présence d'empois d'amidon. L'utilisation comme indicateur d'oxydo-réduction n'est qu'une généralisation de procédés déjà utilisés.

1. *Iode en présence de solvants organiques.* — Parmi les procédés utilisés, la méthode d'Andrews (2) emploie la disparition de la coloration de l'iode dans les solvants organiques par formation de ICl dans les dosages de I^- , I_2 , As_3^+ , Sb_3^+ , N_2H_4 , Sn^{++} , SO_3^{--} , $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$, SCN^- , etc., par l'iodate. Généralisant la méthode d'Andrews, Winkler (3) oxyde par le bromate. L'iode fonctionne alors comme indicateur d'oxydo-réduction.

2. *Utilisation des composés d'adsorption de l'iode comme indicateurs d'oxydo-réduction.* — Le nombre de ces dosages est assez limité. Citons le dosage de Sn^{++} en présence de Sb_3^+ par le bromate, qui utilise l'apparition de la coloration bleue avec l'empois d'amidon (4). Le dosage de la chloramine T par As_3^+ vers p_{H} 8 utilise le même indicateur (7). Enfin, il a été proposé l' α naphtoflavone en présence d'iode pour le dosage de As_3^+ et Sb_3^+ par le bromate en milieu acide (5).

Il apparaît que les diverses utilisations de l'iode comme indicateur d'oxydo-réduction peuvent être étendues au moyen d'une étude systématique des potentiels d'oxydo-réduction principalement en dehors de p_{H} 0. Nous indiquons quelques dosages nouveaux.

Dosage de la chloramine T par As_3^+ en milieu chlorhydrique. — La chloramine T est un oxydant énergétique dont les solutions sont beaucoup plus stables que celles d'hypochlorite. On peut l'utiliser avantageusement dans certains cas en volumétrie (6). L'emploi de la solution est basé sur la réaction d'oxydo-réduction :



Le titrage peut s'effectuer par As_3^+ en milieu de p_{H} 8,3 (7) mais le virage est difficile à saisir. Il peut aussi s'effectuer en milieu acide. Györy (8) propose comme indicateur le rouge de méthyle comme dans la bromatométrie de l'arsenic. Or, cet indicateur n'est pas réversible et la décoloration a lieu très brusquement. L'inconvénient est d'autant plus grave ici que la chloramine réagit lentement. On peut utiliser l'empois d'amidon iodé qui est décoloré au voisinage du point équivalent comme le montre la potentiométrie de la réaction.

Mode opératoire. — La solution arsénieuse est acidifiée par l'acide chlorhydrique jusqu'à ClH N. On ajoute deux gouttes de solution d'iode N/100 et quelques centimètres cubes d'empois d'amidon. On titre par la chloramine jusqu'à disparition de la coloration bleue. Opérer très lentement vers la fin du dosage.

Dosage de As_3^+ et de Sb_3^+ par le bromate en milieu sulfurique. — Les solutions sulfuriques de As_3^+ et de Sb_3^+ peuvent être titrées par le bromate en présence d'empois d'amidon iodé. La décoloration indique le terme de la réaction. On peut opérer en milieu sulfurique 9-10N. Le titrage peut donc s'appliquer aux solutions provenant de l'attaque des sulfures ou des métaux par SO_4H_2 concentré et chaud. La solution provenant de l'attaque est alors diluée de trois fois son volume d'eau.

L'étude potentiométrique (fig. 2) justifie l'emploi de l'indicateur. Opérer très lentement au voisinage du point équivalent. L'indicateur passe du bleu au violet puis au rouge et enfin au jaune pâle. Le point équivalent correspond à la couleur orangé pâle.

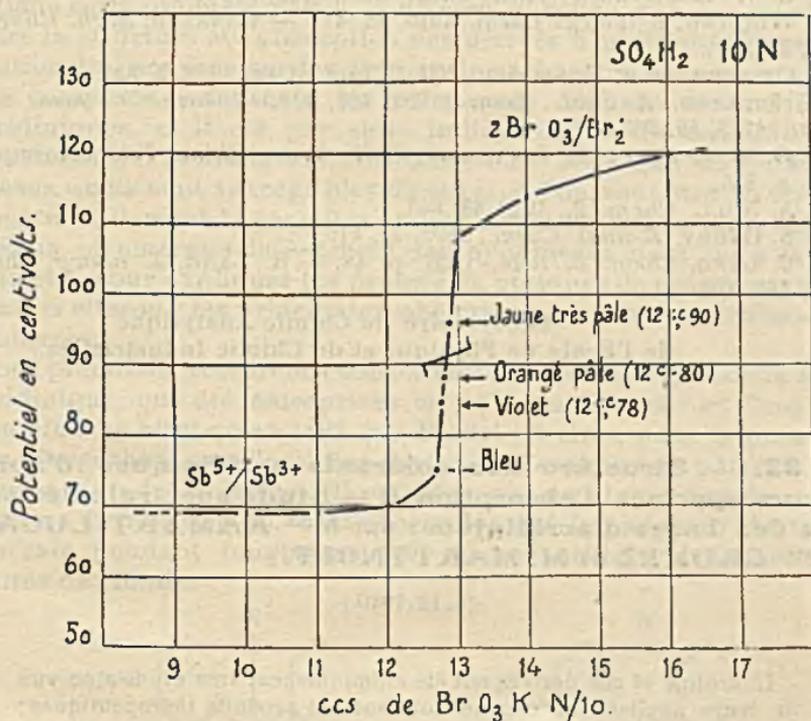


Fig. 2

Dosage de As_3^+ par le permanganate. — Habituellement le dosage est effectué en milieu acide en présence d'une trace de catalyseur iode, iodure ou iodate (9). On titre jusqu'à teinte rose due au permanganate. On peut ajouter de l'empois d'amidon ou de l' σ -naphthoflavone au catalyseur et titrer jusqu'à décoloration ce qui correspond exactement au point équivalent déterminé par potentiométrie. Il faut opérer très lentement à la fin pour apercevoir la coloration bleue suivie de décoloration: les deux virages ne sont séparés que par quelques dixièmes de centimètres cubes de solution N/10.

Dosage des sulfites par le permanganate. — Les solutions d'acide

sulfureux peuvent être titrées par le permanganate jusqu'à teinte rose. On peut aussi employer la décoloration de l'empois d'amidon mais les deux virages sont extrêmement rapprochés et on a toutes chances de les manquer en solution N/10. La méthode, comme la précédente, peut présenter de l'intérêt en milieu dilué, soit en utilisant l' α -naphtoflavone, soit en effectuant une correction d'indicateur.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) Bibliographie complète dans: I. M. KOLTHOFF. « Volumetric Analysis » New-York. — Voir G. BARGER et W. W. STARLING, *J. Chem. Soc.*, 1915, 407, 411.
- (2) L. W. ANDREWS, *J. amer. chem. Soc.*, 1903, 25, 756.
- (3) WINKLER, *Z. anorg. Chem.*, 1915, 28, 477. — WINKLER, *Arch. Pharm.* 1927, 265, 554.
- (4) OESTERHELD et HONEGGER, *Helv. Chim. Acta*, 1919, 2, 398.
- (5) SCHULEK, *Z. anal. Chem.*, 1935, 402, 111. — GOTÔ, *J. Chem. Soc., Japan*, 1938, 59, 365 et 625.
- (6) O. TOMICEK et B. SUCHARDA, *Coll. Trav. Chim. Tchécoslovaquie*, 1932, p. 285.
- (7) A. NOLL, *Chem. Z.*, 1928, 48, 845.
- (8) S. GYÖRY, *Z. anal. Chem.*, 1893, 32, 415.
- (9) C. LANG, *Chem. Z. Rep.*, 1905, p. 48. — R. LANG, *Z. anorg. Chem.* 1926, 152, 203.

(Laboratoire de Chimie-Analytique
de l'Ecole de Physique et de Chimie Industrielles.)

N° 22. — Structure des colorants acridiniques d'après leurs spectres d'absorption. I. — Etude spectrale des sels et des bases d'acridinium; par M^{me} RAMART-LUCAS, M^{me} GRUMÉZ et M. MARTYNOFF.

(4.12.1940.)

L'acridine et ses dérivés ont été chimiquement très étudiés en vue de leurs applications comme colorants et produits thérapeutiques; toutefois leurs structures sont encore discutées et leurs métamorphoses mal connues. Les recherches faites jusqu'ici afin d'établir ces structures d'après les spectres d'absorption sont rares et n'ont eu aucun caractère de généralité.

Dans ce mémoire il ne sera exposé que ce qui concerne les relations entre la structure et l'absorption de l'acridine et de ses dérivés de substitution ou d'addition en *méso*, qui constituent les substances de base des colorants. Les spectres de toutes ces substances ont été mesurés quantitativement. Les résultats obtenus ont permis de préciser leurs structures, de déterminer l'influence qu'exercent du point de vue de la couleur, la salification des bases et l'introduction de radicaux sur les atomes de C et de N en *méso*, et enfin de montrer que tous les dérivés du 10-méthyl-9-phénylacridinium existent en solution sous deux formes tautomères. L'une d'elles est colorée et on peut lui attribuer la structure orthoquinoidé, l'autre est incolore et possède la constitution d'un dérivé de l'acridane.

Introduction.

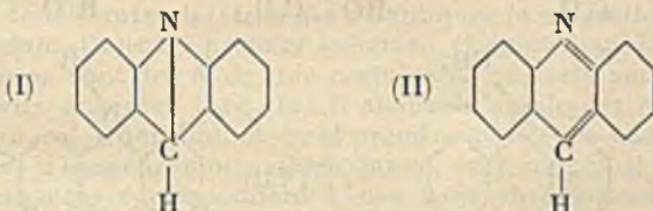
Bien que depuis leur découverte (vers 1870) l'acridine et certains de ses dérivés aient été chimiquement très étudiés en vue de leurs applications soit comme colorants, soit comme produits thérapeutiques, les formules par lesquelles on doit les représenter sont encore très discutées et les transpositions intramoléculaires que l'on observe fréquemment chez ces composés sont mal connues.

Les recherches faites jusqu'ici, afin de préciser la structure de ces substances par l'étude de leurs spectres d'absorption, sont très peu nombreuses, n'ont eu aucun caractère de généralité et de plus, sauf en ce qui concerne l'acridine, les déterminations faites ont été seulement qualitatives.

Dans cette première partie, il ne sera question que des relations entre la structure et l'absorption des dérivés d'addition et de substitution de l'acridine sur les atomes de carbone et d'azote en méso. Ces composés constituent les substances de base des colorants acridiniques, et il est par suite indispensable de connaître les structures qui peuvent leur être attribuées, ainsi que les métamorphoses qu'ils sont susceptibles de subir si l'on veut être en état de discuter utilement la constitution des colorants qui en dérivent.

Nous résumerons brièvement les hypothèses dont on a fait le plus état pour expliquer les propriétés optiques de ces substances, et nous citerons les principales objections que ces hypothèses ont soulevées.

Les premières recherches concernant l'étude des corps de la série acridinique, ont été entreprises en 1870 par Graebe et Caro (1). Toutefois ce n'est qu'en 1883 que Riedel (2) émit, pour la première fois, l'hypothèse que l'acridine dérive de l'anthracène par remplacement d'un des groupes CH en méso par un atome d'azote, et lui attribua la formule (I). Cette formule, qui fut adoptée de façon générale pendant longtemps, est encore utilisée dans certains traités de chimie.



Plus tard (1905) Hinsberg (3), au cours d'une étude sur la phénazine, fut conduit à penser que cette substance, ainsi que l'acridine et l'anthracène possèdent une même structure orthoquinoidé et représenta l'acridine par (II).

Si l'on ne tient compte que du comportement chimique et des méthodes de synthèse de l'acridine, aucune objection importante ne peut être élevée contre l'une ou l'autre de ces formules.

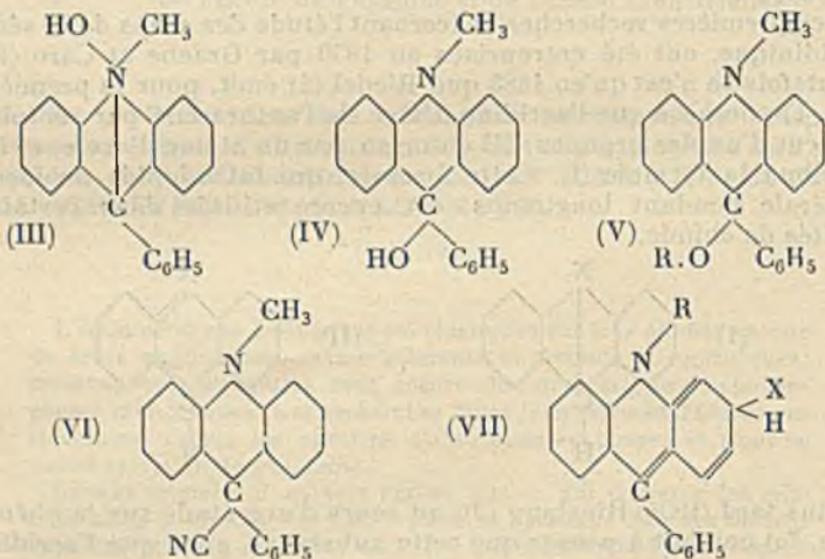
Par contre, les propriétés optiques de ce corps s'accordent nettement avec la formule de Hinsberg. La réfringence et l'absorption d'un corps de structure (I) devraient en effet être très voisines de

celles du dérivé dihydrogéné correspondant, l'acridane (compte tenu, en ce qui concerne la réfringence, du module des deux H supplémentaires). Or Pellini et Loi (4) constatent, en 1902, que les valeurs trouvées pour la réfringence de l'acridine sont beaucoup plus élevées que celles que l'on calculerait d'après la formule (I). Toutefois ces auteurs ne tirent aucune conclusion de cette constatation en ce qui regarde la structure de ce corps. Enfin, en 1925, Auwers (5) reprend cette étude, et les résultats qu'il obtient le conduisent à admettre, pour l'acridine, la formule (II) de Hinsberg, qui est maintenant assez généralement admise.

Le spectre de l'acridine correspond également, comme nous le verrons, à celui d'un composé ayant une structure orthoquinoïde. Ce qui vient d'être dit en ce qui regarde la structure de l'acridine est valable pour ses dérivés de substitution sur le carbone en méso.

La structure des dérivés de l'acridinium, par suite des métamorphoses qu'ils subissent, a été beaucoup plus discutée*.

Au cours des recherches concernant la synthèse et l'étude de l'acridine, Bernthsen et Bender (1883) (6) préparèrent un certain nombre de dérivés de ce corps. Ils décrivent en particulier, l'iode de 10-méthyl-9-phénylacridinium; ce composé, traité par un alcali, donne un hydrate ayant un caractère basique plus prononcé que la phénylacridine. Les auteurs pensent que ce corps peut avoir soit la formule (III) soit encore la formule (IV).



Plus tard, Hantzsch et Kalb (7) signalent que si l'on décompose un sel d'acridinium par un alcali, au lieu d'obtenir un hydrate d'ammonium basique stable, il se forme, plus ou moins rapide-

(*) Les corps qui en solution peuvent prendre plusieurs formes seront désignés de préférence par le nom qui correspond à la structure qu'ils possèdent à l'état solide lorsqu'ils sont fraîchement purifiés.

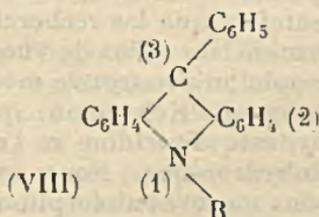
ment, un produit neutre insoluble dans H_2O , non conducteur et qu'ils désignent sous le nom de base *pseudo-ammonium*. Pour expliquer les faits, les auteurs admettent une isomérisation selon (III) \rightarrow (IV). Il est à remarquer que ces savants n'envisagent pas l'isomérisation inverse.

Cette base donne avec l'alcool et avec HCN des combinaisons, incolores à l'état solide, auxquelles on a attribué la constitution de dérivés de l'acridane (V) et (VI).

Dans une série de mémoires parus de 1909 à 1914, Gomberg et Cone (8) s'efforcent d'étendre aux sels d'acridinium les conceptions qu'ils ont émises en ce qui concerne la structure des sels de triphénylcarbinol et leur attribuent la constitution quinocarbone (VII), en invoquant les arguments suivants : on considère ordinairement que les propriétés fortement basiques des hydrates de phénylacridines sont dues à l'atome d'azote. Or cela n'est pas admissible étant donnée la faible basicité des di- et triphénylaminés. Hantzsch (9) s'élève vivement contre cette conception ; il fait observer que les sels d'acridinium dérivent de bases fortes qui, par leur nature, s'apparentent aux bases ammonium quaternaires et, par suite, doivent être considérées comme des bases azotées susceptibles de s'isomériser en *pseudo bases*, fait fondamental dont la théorie de Gomberg ne tient pas compte. Ajoutons, que plusieurs auteurs ont montré depuis, que cette théorie ne se vérifie pas, même pour les sels de triphénylcarbinol au sujet desquels Gomberg l'avait imaginée.

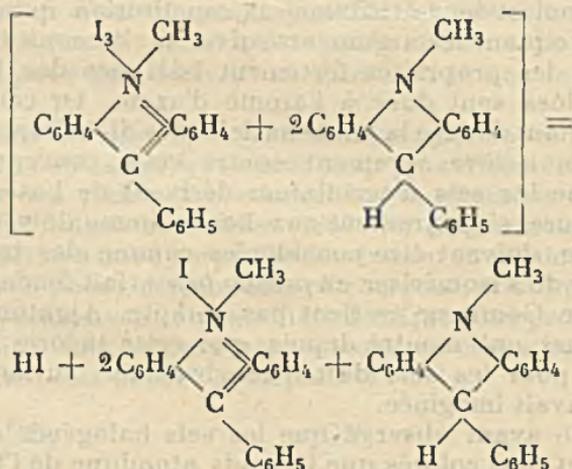
Decker (10) ayant observé que les sels halogénés d'acridinium sont d'autant plus colorés que le poids atomique de l'halogène est plus élevé, croit pouvoir attribuer la couleur de ces sels à un phénomène d'ionisation. Hantzsch estime que cette théorie ne peut être retenue. *Il a en effet été plusieurs fois démontré qu'une simple ionisation ne peut changer la couleur d'un corps, les sels non dissociés et leurs ions sont optiquement identiques lorsqu'il n'y a pas de changement de constitution.*

A son tour Hantzsch (11) tente d'expliquer la coloration des sels d'acridinium. Dans un premier mémoire, il émet l'opinion que ces phénomènes sont dus à ce que certains de ces sels sont polymérisés. Deux ans plus tard (12), il change d'opinion et explique le fait qu'un sel d'acridinium peut prendre plusieurs couleurs par l'existence d'ions chromoisomères (jaune, vert, rouge). Il pense que trois structures correspondant à ces trois chromoisomères sont possibles suivant que l'anion est lié en 1, 2 ou 3 dans la formule (VIII).



En 1912, commence entre Kehrman et Hantzsch une violente

controverse concernant la structure des sels d'acridinium. Alors que Hantzsch explique les variations de couleur de ces sels par une chromoisomérie, Kehrmann (13) admet que l'iodure et le sulfite d'acridinium ont la constitution des quinhydrones. En solution ces substances se trouveraient en équilibre avec les composés normaux non réduits. C'est ainsi que, d'après l'auteur, l'iodure de 10-méthyl-9-phénylacridinium qui, dans CHCl_3 est à l'état trimoléculaire, est une quinhydrone. Dans l'eau et dans l'alcool, cette quinhydrone se transforme partiellement ou totalement en un mélange d'iodure normal, de HI et de 10-méthyl-9-phényl-dihydroacridine selon le schéma :



D'après Hantzsch (14) cette interprétation des faits est insoutenable. En particulier comme la 10-méthyl-9-phényl-dihydroacridine est un produit insoluble dans H_2O , si les solutions d'iodure avaient la constitution imaginée par Kehrmann, non seulement elles devraient être acides (voir le schéma) mais encore contenir un précipité insoluble. Or en réalité l'iodure est neutre, se dissout très bien dans H_2O et se comporte en tout comme un électrolyte binaire.

A son tour, Kehrmann (15) attaque très vivement la théorie de Hantzsch. Il déclare avoir établi avec certitude que les différences de colorations observées par Hantzsch, ne sont pas dues à une chromoisomérie, mais proviennent d'impuretés fortement colorées qui peuvent être aisément éliminées par purification au noir animal.

Cette polémique entre les deux savants continue pendant plusieurs années sans toutefois que les recherches, poursuivies par eux afin de soutenir chacun leur point de vue, se révèlent intéressantes et sans que leur opinion s'en trouve modifiée. Il faut signaler au sujet de la conception de Kehrmann, que Lehmsedt (16) a obtenu avec le chlorhydrate d'acridine et l'acridane une combinaison de nature quinhydronique. Nous avons reproduit cette substance, nous en avons mesuré l'absorption et nous avons constaté que, en solution dans l'alcool, elle se dissocie en grande partie en ses composants : l'acridine et l'acridane.

Parmi les recherches faites en vue d'établir la structure des combinaisons acridiniques d'après leurs spectres, il n'y a lieu de signaler, semble-t-il, que les mesures faites par Radulescu (17) sur l'acridine et son chlorhydrate et les recherches de Dobbie et Tinkler (18) sur l'absorption de l'iodure de 10-méthyl-9-phénylacridinium et de sa base. Ces savants ont constaté que les spectres de ces deux substances sont très différents et que celui de la base se rapproche beaucoup de celui de l'acridane. Cette constatation les a conduit à admettre que la base possède la constitution d'un acridol. Ils ne signalent pas avoir observé l'existence d'une base colorée.

Nos recherches ont porté sur la détermination de l'absorption de l'acridane, de l'acridine, de la phénylacridine, des sels correspondants à ces deux dernières bases, ainsi que sur celle des dérivés de la 10-méthyl-9-phénylacridine (sels, bases, alcoolate, nitrile).

Les résultats obtenus au cours de cette étude nous ont permis d'écartier définitivement certaines des conceptions émises concernant les structures de ces combinaisons, de préciser les formules que l'on doit leur attribuer et de montrer, pour la première fois, que tous ces corps existent en solution sous deux formes tautomères; l'une colorée dans le visible, l'autre qui n'absorbe que dans l'ultra-violet.

L'hypothèse de Decker, attribuant la couleur des sels d'acridinium à des phénomènes d'ionisation ne peut être retenue par le fait que les formes colorées de la base, du nitrile, de l'alcoolate du 10-méthyl-9-phénylacridinium possèdent dans les divers solvants, même anhydres, des spectres semblables (forme et position des bandes) et que ces spectres sont sensiblement les mêmes que ceux *des sels correspondants en solution aqueuse*. En particulier le spectre du nitrile dans le dioxane anhydre est très voisin (pour ce qui regarde la forme colorée de ce composé) de celui du chlorure soit en solution neutre dans l'eau ou dans l'alcool, soit encore en présence d'acide à diverses concentrations.

La théorie de Hantzsch sur la chromoisomérisation des sels d'acridinium doit également être abandonnée. En effet l'analyse spectrale des sels soigneusement purifiés, effectuée dans des conditions très différentes de solvants, de dilution, en milieu neutre ou en présence d'acide plus ou moins concentré... n'a révélé l'existence que d'une seule forme. Ceci confirme l'opinion de Kehrmann d'après qui les changements de couleur des sels d'acridinium observés par Hantzsch, doivent être attribués à la présence d'impuretés colorées.

En ce qui concerne l'hypothèse de Kehrmann d'après laquelle l'iodure de 10-méthyl-9-phénylacridinium aurait la constitution d'une quinhydrone, alors que le chlorure aurait la forme d'un dérivé de l'acridinium, on peut seulement citer, en sa faveur, le fait que à l'état solide ce sel possède une couleur très différente (violet foncé) de celle du chlorure (jaune). Par contre en solution aqueuse, alcoolique ou chloroformique ces deux sels ont des spectres très voisins. Toutefois il est à signaler que les mesures d'ab-

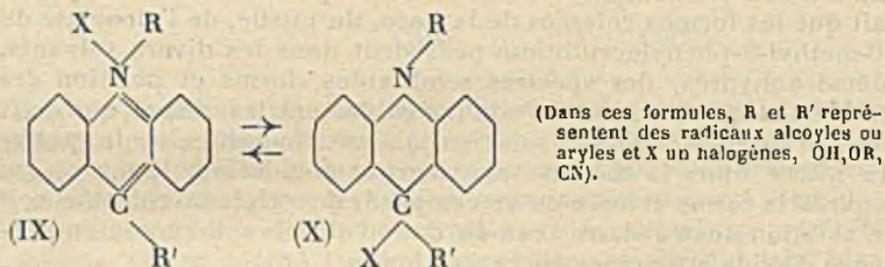
sorption de la solution chloroformique de l'iodure montrent la présence dans cette solution d'une petite quantité d'un corps très absorbant.

Ainsi donc, si l'iodure possède la structure d'une quinhydrone, ce ne peut être qu'à l'état solide ; cette combinaison se détruisant dès qu'elle se trouve dissoute. Dès lors on ne peut tenir compte de l'hypothèse de Kehrmann en ce qui regarde la structure des sels en solution.

En définitive parmi les formules proposées pour représenter les corps de la série acridinique, il ne reste plus à discuter que les formules (I) et (II). L'analyse spectrale de ces corps nous a permis de montrer que la structure orthoquinoidé (II) est celle qui rend le mieux compte des propriétés de l'acridine et de ses dérivés de substitution sur le carbone en méso.

Nous avons par ailleurs constaté que tous les dérivés du 10-méthyl-9-phénylacridinium existent en solution sous deux formes transformables l'une en l'autre réversiblement. L'une de ces formes est colorée dans le visible et, d'après ce que l'on connaît des relations entre la structure et l'absorption de ces corps organiques, les propriétés spectrales de cette forme permettent de lui attribuer la structure orthoquinoidé (IX). L'autre forme est incolore et son spectre correspond à celui d'un dérivé de l'acridane (X).

Par suite, l'équilibre entre les deux formes, peut être représenté par le schéma :

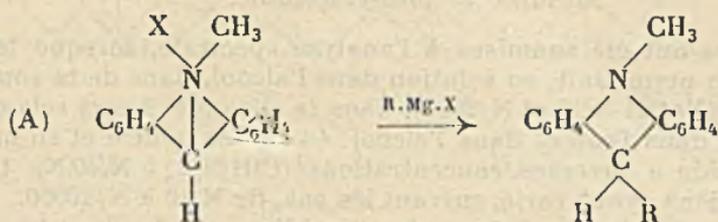


Les proportions respectives des formes en présence dépendent à la fois de la nature du solvant, de la concentration de la substance dissoute, du P_H de la solution et de la nature de l'atome ou du radical dont la migration accompagne le changement de forme. L'équilibre s'effectue parfois avec une vitesse suffisamment faible pour qu'il soit possible en partant d'une forme cristallisée pure de mesurer l'absorption d'une solution de cette forme pratiquement exempte de son isomère (cyanure de 10-méthyl-9-phénylacridine).

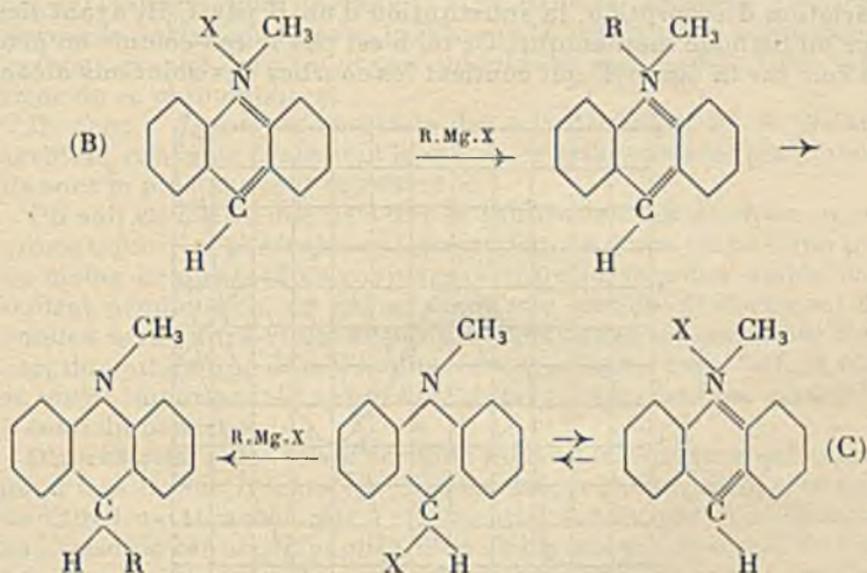
Bien que l'étude des spectres d'absorption n'ait pas permis de déceler un semblable équilibre dans le cas des sels, par le fait que la forme colorée est prédominante dans le mélange, leur comportement chimique donne à penser que ces substances peuvent également prendre les deux formes (IX) et (X).

Freund et Bode (19) ont en effet montré que l'iodure de 10-méthyl-acridinium, coloré dans le visible donne un dérivé de substitution incolore quand on le traite par un dérivé organo-magnésien.

Ces auteurs qui n'essaient pas d'interpréter le phénomène représentent la réaction selon le schéma (A) :



Cette réaction peut s'expliquer soit en admettant que le magnésien réagit sur le sel d'acridinium en donnant le dérivé de substitution ayant la même structure, lequel s'isomérisé ensuite en le corps incolore dérivé de l'acridane. En utilisant les formules actuelles ces réactions peuvent être représentées par (B). Soit encore, et c'est ce qui semble le plus raisonnable, le sel se trouverait en solution sous les deux formes (IX) et (X) et le magnésien ne réagissant que sur la forme éther halogéné donnerait le dérivé de substitution correspondant selon (C).



De même la transformation du sel coloré en base incolore sous l'influence des alcalis, pour laquelle on admet la formation préalable d'un hydroxyde d'acridinium, peut aussi bien s'expliquer en admettant que le sel se trouve sous les deux formes, l'alcali réagissant seulement avec la forme éther halogéné.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Acridine et phénylacridine.

Ces bases ont été soumises à l'analyse spectrale, lorsque leur solubilité le permettait, en solution dans l'alcool, dans de la soude alcoolique (NaOH N/10 et N/2000), dans le dioxane. Leurs sels ont été étudiés dans l'eau et dans l'alcool, en milieu neutre et en présence d'acide à diverses concentrations (ClH N/2, 5 N, 10 N). Les concentrations ayant varié, suivant les cas, de N/10 à N/20000.

I. *Bases.* — Les spectres de l'acridine et de la phénylacridine correspondent, d'après ce que l'on connaît des relations entre la structure et l'absorption des corps organiques, à des substances possédant la forme orthoquinonique (II).

Si en effet l'acridine possédait la structure (I) ses propriétés devraient être analogues à celles d'une amine aromatique tertiaire. Son absorption devrait ressembler à celle de son produit de réduction l'acridane (XI) et (compte tenu de l'effet de la cyclisation, qui dans ce cas est un effet bathochrome) assez semblable également à l'absorption de *o.o'*-diméthyl-diphénylamine (XII). De plus le passage de l'acridine de formule (I) à la phénylacridine de même structure (XIII) ne devrait être accompagné que d'une faible variation d'absorption, la substitution d'un H par C₆H₅ ayant lieu sur un carbone méthanique. Or tel n'est pas le cas comme on peut le voir sur la figure (I) qui contient les courbes des solutions alcoo-

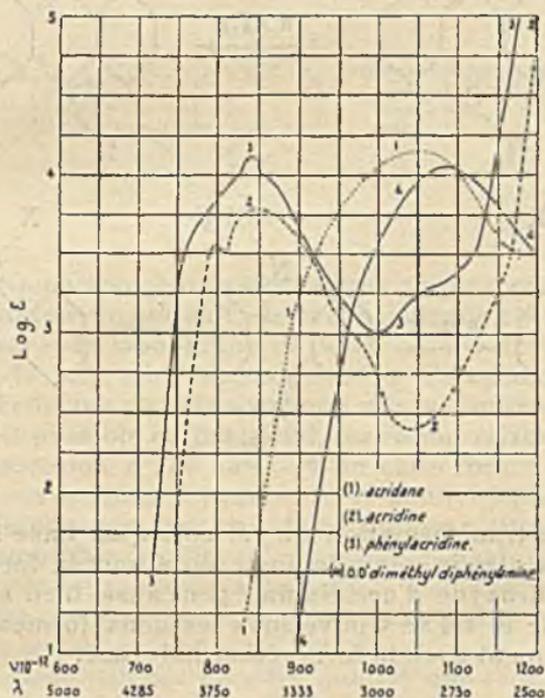
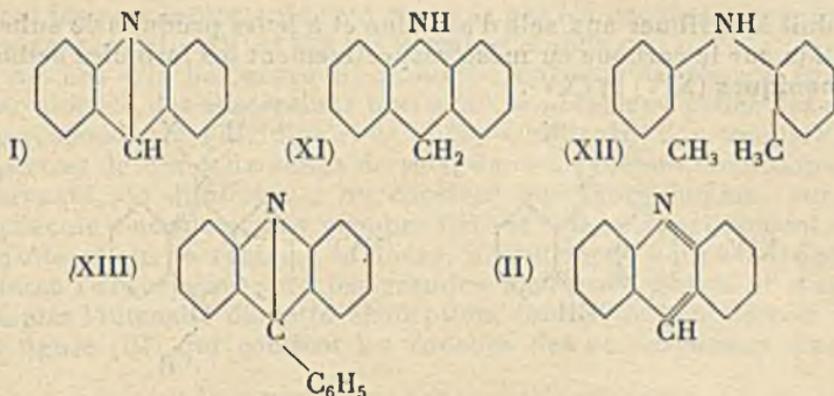


Fig. 1



liques de l'acridane (courbe 1), de l'acridine (courbe 2), de la phénylacridine (courbe 3) et de l'*o.o'*-diméthyl-diphénylamine (courbe 4)

Par contre, si l'on admet la structure orthoquinoidé (II) pour l'acridine et pour ses dérivés de substitution sur le carbone en méso, la différence entre les spectres d'absorption de ces composés et ceux de leurs produits de réduction, les acridanes, s'explique très bien par la différence de leur structure.

De même la variation d'absorption assez importante qui accompagne l'introduction du radical C_6H_5 dans la molécule d'acridine s'accorde parfaitement avec le fait que la substitution a lieu sur un carbone engagé dans un noyau quinoïde ce qui modifie l'état intérieur de ce chromophore.

II. *Sels*. — L'analyse spectrale des sels d'acridine et de phénylacridine, confirme également la structure orthoquinoidé par laquelle ils sont le plus souvent représentés.

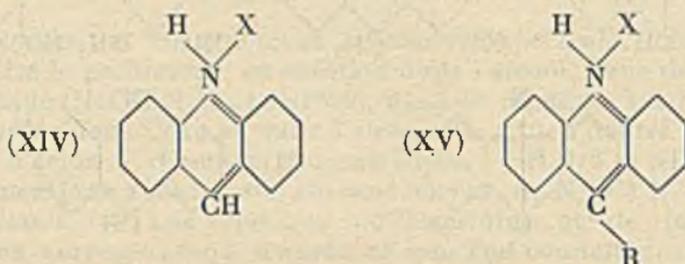
On sait en effet d'une part que la salification des groupes aminés aromatiques est généralement accompagnée d'une disparition plus ou moins complète du « couplage » entre la fonction amine et le radical aromatique, ce qui se manifeste par un déplacement des bandes vers l'ultra-violet et par une diminution de l'intensité d'absorption (alors que dans l'aniline le « couplage » entre NH_2 et C_6H_5 se révèle important, le spectre du chlorhydrate d'aniline ressemble à celui du benzène).

D'après cela, si les sels d'acridine avaient la structure qui correspond à la forme (I) leurs spectres devraient se rapprocher de celui du dihydroanthracène. Or l'expérience montre que la salification de l'acridine est accompagnée d'un changement important de l'absorption qui se traduit, contrairement à ce qui se passe avec une amine aromatique, par un déplacement de l'absorption vers le visible. Les solutions neutres d'acridine sont incolores alors que les solutions de ses sels sont jaunes.

De plus un corps de formule (I) devrait avoir des propriétés assez voisines de celles de la diphenylamine. Or on constate qu'alors que les sels de la diphenylamine sont en solution neutre fortement dissociés, ceux d'acridine dans les mêmes conditions le sont relativement peu.

L'ensemble des considérations qui viennent d'être exposées,

conduit à attribuer aux sels d'acridine et à leurs produits de substitution sur le carbone en méso respectivement les formules orthoquinoniques (XIV) et (XV).



L'essentiel des résultats obtenus par l'analyse spectrale de ces divers corps se trouve résumé dans la figure (II) où se trouvent

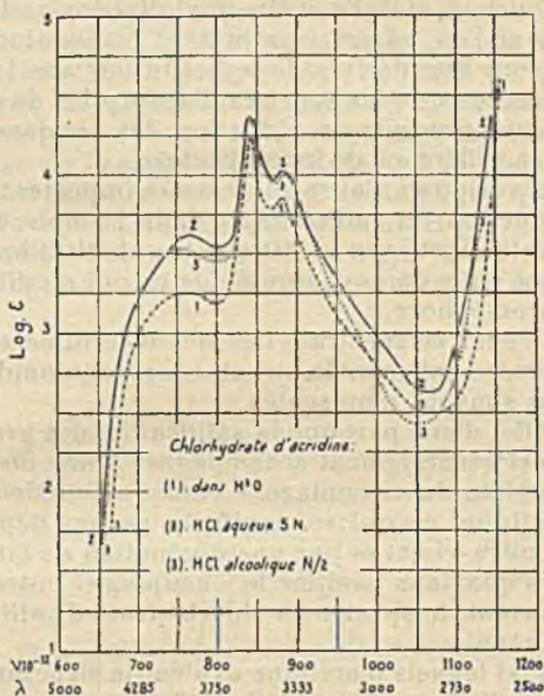


Fig 2

tracées les courbes d'absorption du chlorhydrate d'acridine dans H_2O (courbe 1), dans l'alcool chlorhydrique à $N/2$ (courbe 3), et dans ClH aqueux à $5/N$ (courbe 2). La figure (III) contient la courbe du chlorhydrate de phénylacridine dans l'alcool chlorhydrique à $N/2$ (courbe 2) et dans la figure (VIII) se trouve la courbe du dihydroanthracène (courbe 3).

Dérivés de la 10-méthyl-9-phénylacridine.

I. Sels. — Les résultats obtenus par l'étude des spectres d'absorption des sels halogénés du 10 méthyl-9-phénylacridinium et

dont les plus importants sont résumés par les courbes tracées sur les figures (III), (IV) et (V) ont permis d'établir que :

A. Les sels halogénés d'acridinium ont, toutes choses égales par ailleurs, des absorptions tout à fait semblables à celles des sels correspondants d'acridine et de phénylacridine. Si l'on compare les spectres de ces deux séries de sels, dans les mêmes conditions de solvants, de dilution..., on constate que l'introduction, sur la molécule d'acridine, des groupes CH_3 et C_6H_5 respectivement sur l'azote et sur le carbone en méso, a seulement pour effet de déplacer l'absorption vers les grandes longueurs d'onde et d'augmenter l'intensité de cette absorption, comme on peut le voir sur la figure (III) qui contient les courbes des chlorhydrates d'acri-

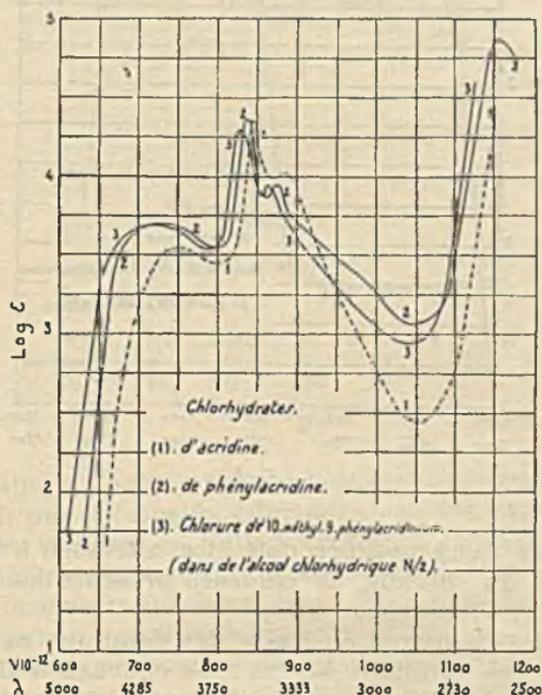


Fig 3

dine (courbe 1), de phénylacridine (courbe 2), et celle du chlorure de 10-méthyl-9-phénylacridinium (courbe 3), en solution dans l'alcool chlorhydrique à N/2. Ces mesures ont été effectuées en milieu acide afin d'éliminer les variations d'absorption attribuables à une dissociation de ces sels, dissociation qui, en milieu neutre, est assez notable pour les sels d'acridine et surtout pour ceux de phénylacridine.

B. D'après les spectres, les sels d'acridinium ne subissent aucune dissociation appréciable. L'absorption de ces substances varie en effet très peu quand on change soit de solvant, soit de dilution, soit encore quand on acidifie le milieu.

C'est ainsi que les courbes d'absorption de l'iodure de 10-méthyl-9-phénylacridinium en solution dans H_2O (fig. IV, courbe 1) et

dans l'alcool (courbe 2) se superposent dans le visible et dans la plus grande partie de l'ultra-violet moyen. La différence qui se manifeste dans la position de la bande de plus faible longueur

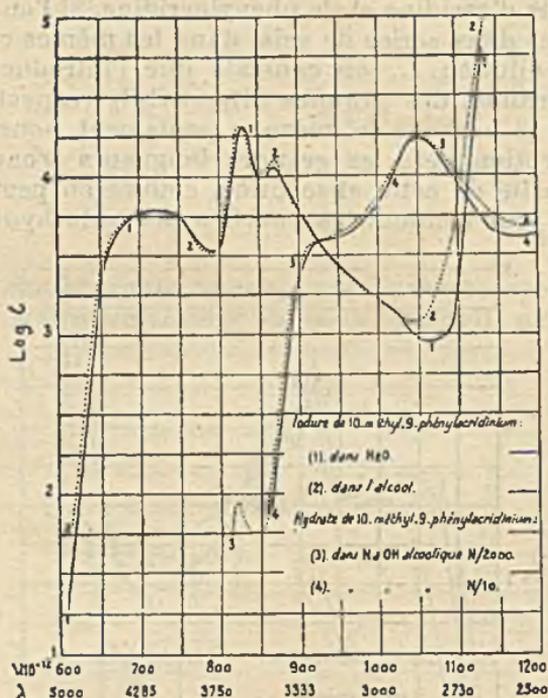
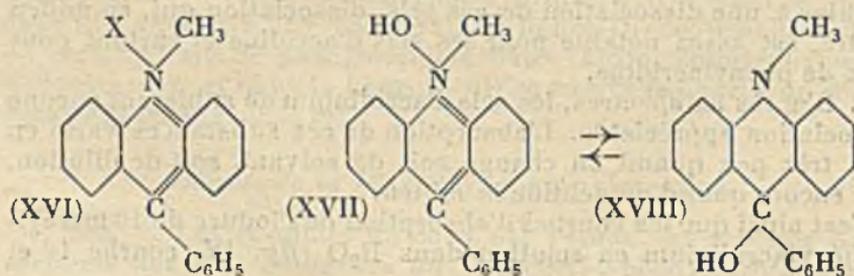


Fig. 4

d'onde entre les deux courbes doit être attribuée à la différence dans la nature du solvant. Le chlorure présente les mêmes propriétés (voir *fig. V*, courbes 1 et 2).

Il en est de même quand on passe des solutions neutres de l'un de ces sels à des solutions acides : les courbes d'absorption du chlorure dans l'alcool neutre (*fig. V*, courbe 1) et dans l'alcool chlorhydrique (*fig. III*, courbe 3) sont tout à fait semblables.

Les arguments qui ont conduit à penser que, d'après leurs spectres, les sels d'acridine possèdent la structure orthoquinolide, restent valables en ce qui concerne la structure des sels d'acridinium, en sorte que l'on peut les représenter par la formule (XVI).



II. *Bases*. — Pour des raisons d'ordre structural seule l'existence de bases hydratées peut être envisagée dans cette série.

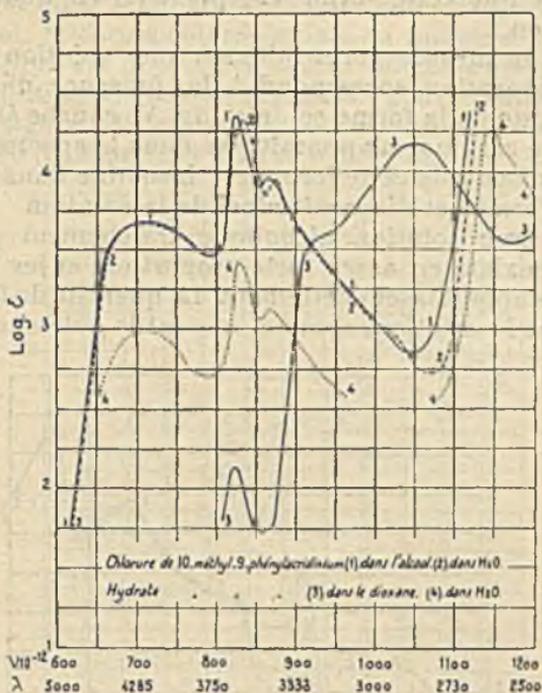


Fig. 5

L'analyse spectrale de la base obtenue en traitant les sels d'acridinium (XVI) par les alcalis, effectuée dans divers solvants, à des dilutions très variées, en milieu neutre et en présence d'alcalis, permet d'établir que, en solution, cette base se trouve en équilibre sous deux formes tautomères dont les proportions respectives varient suivant les conditions expérimentales.

L'une de ces formes possède la même absorption et par suite la même structure que les sels d'acridinium (forme et position des bandes). On doit donc lui attribuer la formule d'un hydroxyde de 10-méthyl-9-phénylacridinium (XVII).

Le spectre de l'autre forme est très voisin de celui de l'acridane, ce qui conduit à lui assigner la structure d'un acridol (XVIII).

Ces deux formes ont des absorptions très différentes en sorte que, lorsque dans une solution les deux formes sont présentes, le spectre de chacune d'elles se reconnaît aisément dans la plupart des cas.

En solution alcoolique alcaline c'est la forme carbinol qui prédomine de beaucoup. Dans la soude alcoolique N/10, la concentration en substance étant de N/2000, on ne peut déceler que cette forme. Avec des solutions alcalines plus étendues, (NaOH N/2000) la forme acridinium apparaît mais en faible proportion (voir fig. IV, courbes 3 et 4).

Dans le dioxane anhydre, c'est également la forme carbinolique

incolore qui prédomine dans le mélange (*fig. V*, courbe 3), toutefois, l'une des bandes de la forme acridinium est nettement visible, ce qui indique que cette forme est présente en quantité notable dans la solution.

Dans l'eau, la mesure étant faite sur une solution fraîchement préparée, l'absorption correspond à la présence d'une quantité assez importante de la forme colorée (*fig. V*, courbe 4). Ici le spectre de la forme carbinol n'apparaît pas dans le spectre de la solution pour la raison que cette forme est insoluble dans l'eau, précipite aussitôt formée et disparaît ainsi de la solution.

Enfin dans une solution alcoolique fraîchement préparée, la forme colorée existe en assez forte proportion, et les spectres des deux isomères apparaissent nettement. La quantité de forme colorée augmente avec la dilution, comme on peut le voir sur la figure VI

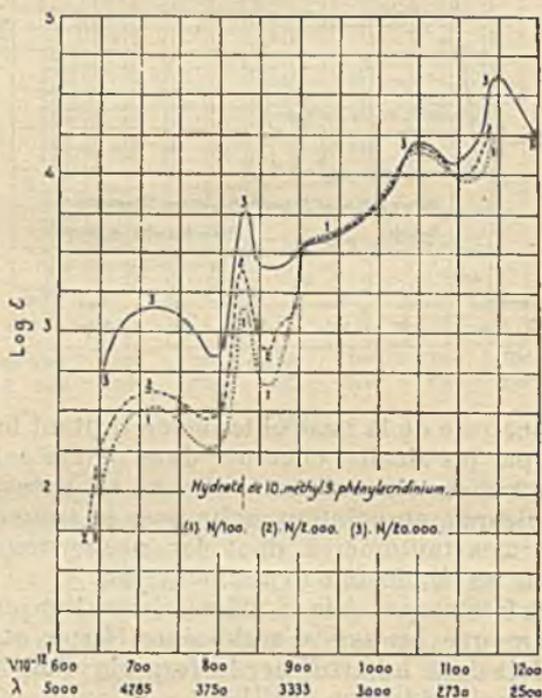


Fig. 6

qui contient les courbes d'absorption de la base en solution alcoolique à N/100 (courbe 1), à N/2000 (courbe 2), et à N/20.000 (courbe 3). L'équilibre entre les deux formes peut être représenté selon (XVII) \rightleftharpoons (XVIII).

III. *Alcoolate*. — Les mesures d'absorption ont été faites sur des solutions alcooliques et dans le dioxane anhydre. Ici encore l'expérience montre que ce corps qui, comme la base, est incolore à l'état solide quand il est fraîchement purifié, donne des solutions colorées qui contiennent les deux formes en équilibre. La forme colorée possède le même spectre que le sel (XVI) et la base (XVII); on peut

par suite lui attribuer la formule (XIX). L'absorption de la forme incolore est la même que celle de la base carbinolique (XVIII) et correspond par suite à l'absorption d'un éther oxyde (XX).

Dans l'alcool, la forme colorée existe en quantité notable et, ici encore, l'équilibre est déplacé en faveur de la forme colorée à mesure que la dilution augmente, comme on peut le constater en comparant sur la figure VII les courbes des solutions alcooliques de ce corps à N/2.000 (courbe 1) et à N/20.000 (courbe 2).

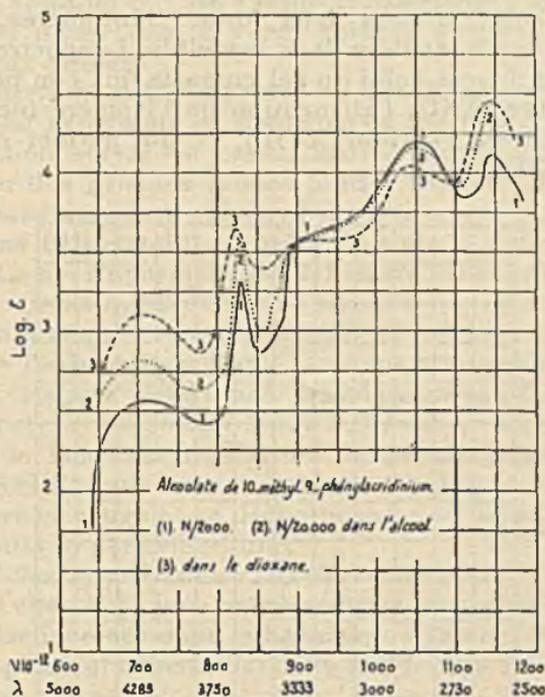
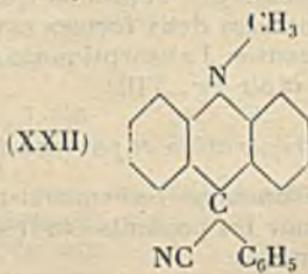
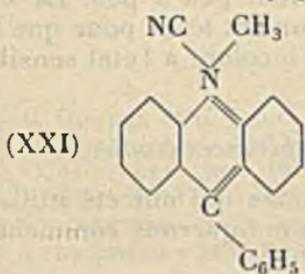
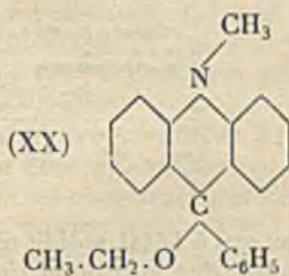
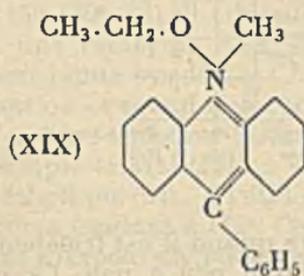


Fig. 7



L'acridane a été obtenu en réduisant l'acridine au moyen de Zn en poudre et d'acide chlorhydrique (6). Purifié par plusieurs cristallisations dans l'alcool, il donne des cristaux incolores fondant à 169°.

L'acridine était un produit commercial soigneusement purifié par sublimation et par cristallisation dans de l'alcool. Elle se présente alors sous la forme de cristaux jaunes fondant à 110-111°. Son chlorhydrate qui cristallise avec une molécule d'eau, a été préparé en traitant l'acridine par de l'acide chlorhydrique dilué (20). Par cristallisation dans l'eau (il y est soluble à chaud), il forme de beaux cristaux jaunes.

La phénylacridine a été préparée en chauffant la diphenylamine avec de l'acide benzoïque en présence de $ZnCl_2$ à 260° (21). Purifié par sublimation suivie de cristallisation dans l'alcool, ce corps constitué par des prismes jaunes fond à 182-183°. Traité par ClH dilué cette base donne un chlorhydrate qui, après plusieurs cristallisations dans ClH étendu, se présente sous la forme de cristaux jaunes (22). Ce sel s'hydrolyse partiellement en solution aqueuse.

Iodure de 10-méthyl-9-phénylacridinium. — Pour obtenir cette substance on a chauffé, en tube scellé, un mélange de phénylacridine avec de l'iode de méthyle pendant 6 heures (6). Cet iodure cristallise en cristaux violet foncé. Traité par de la soude, il est transformé en 10-méthyl-9-phényl-9-oxy-9.10-dihydroacridine qui cristallise dans le benzène sous forme de petites tablettes incolores fondant à 139°. Chauffé au-dessus de son point de fusion, ce composé se colore en rouge et se décompose vers 170° en donnant entre autres produits la phénylacridine.

10-méthyl-9-phényl-9-cyan-9.10-dihydroacridine. — On l'obtient en traitant à chaud l'iodure précédent par une solution de KCN (7). Elle cristallise incolore dans le benzène ou l'alcool. Soigneusement purifiée par plusieurs cristallisations elle fond à 182-183°.

Chlorure de 10-méthyl-9-phénylacridinium. — Il se forme quand on traite le cyanure précédent par ClH concentré sous pression, vers 150-160° (23). Il cristallise dans un mélange d'alcool et d'éther, avec une molécule d'eau de cristallisation. Il possède alors une couleur jaune verdâtre. Chauffé vers 140°, il perd son eau de cristallisation et prend une couleur jaune franc.

10-méthyl-9-phényl-9-éthoxy-9.10-dihydroacridine. — Elle se forme par simple cristallisation de la base correspondante, dans de l'alcool éthylique (24). A l'état solide elle est constituée par des cristaux incolores fondant à 112°. Chauffée au-dessus de son point de fusion, elle se dissocie en phénylacridine et alcool éthylique.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) C. GRAEBE et H. CARO, *Ber.*, 1870, 3, 746.
- (2) C. RIEDL, *Ber.*, 1883, 16, 1609.
- (3) O. HINSBERG, *Ber.*, 1905, 38, 2800.
- (4) G. PELLINI et D. LOI, *Gazz. Chim. Ital.*, 1903 (II), 32, 197.
- (5) K. v. AUWERS et R. KRAUL, *Ber.*, 1925, 58, 543.
- (6) A. BERNTHSEN et F. BENDER, 1883, 16, 1802.

- (7) A. HANTZSCH et M. KALB, *Ber.*, 1899, 32, 3109.
 (8) M. GOMBERG et L. H. CONE, *Ann.*, 1909, 370, 142. — L. H. CONE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1912, 34, 1695; 1914, 36, 2101.
 (9) A. HANTZSCH, *Ber.*, 1912, 43, 336.
 (10) H. DECKER, *Ber.*, 1904, 37, 2938.
 (11) A. HANTZSCH, *Ber.*, 1909, 42, 68.
 (12) A. HANTZSCH, O. K. HOFMANN et S. KYROPOULOS, *Ber.*, 1911, 44, 1783.
 (13) F. KEHRMANN et E. HAYAS, *Ber.*, 1912, 46, 341.
 (14) A. HANTZSCH, *Ber.*, 1912, 46, 682; 1915, 48, 1338.
 (15) F. KEHRMANN, *Ber.*, 1915, 48, 1931; 1916, 49, 1338.
 (16) K. LEHMSTEDT et H. HUNDERTMARK, *Ber.*, 1929, 62, 414.
 (17) D. RADULESCU, *Bull. Soc. Stient, Cluj.* 1929, 4, 333.
 (18) J. DOBBIE et C. TINKLER, *Proc. Chem. Soc.*, 1904, 21, 74.
 (19) M. FREUND et G. BODE, *Ber.*, 1909, 42, 1746.
 (20) C. GRABBE et H. CARO, *Ann.*, 1871, 158, 271.
 (21) A. BERNTHSEN, *Ber.*, 1883, 16, 767.
 (22) A. BERNTHSEN, *Ber.*, 1882, 15, 3013.
 (23) A. KAUFMANN et A. ALBERTINI, *Ber.*, 1909, 42, 2008.
 (24) H. DECKER, *J. pr. Ch.*, 1892 [2], 45 195.

N° 23. — Contribution à l'étude de l'absorption dans l'ultra-violet moyen de quelques dérivés alcoylés des pyrazolones; 1^{er} Mémoire par M^{lle} D. BIQUARD et M. P. GRAM-MATICAKIS.

(10.9.1940.)

L'étude de l'absorption dans l'U.-V. moyen des dérivés N- et C-alcoylés de la 1-phényl-pyrazolone-(5) a montré que ces produits existent, en solution alcoolique et à la température ordinaire, sous deux formes à l'état d'équilibre suivant le schéma :



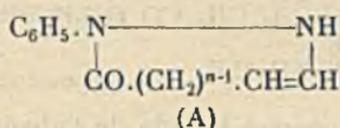
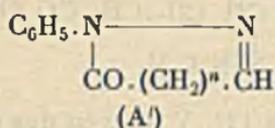
sauf pour les dérivés 4,4-dialcoylés qui ne peuvent avoir que la forme phénylhydrazone (I) et les dérivés 2,4-dialcoylés qui ne sont compatibles qu'avec la forme en -phénylhydrazide (II).

Les auteurs donnent les méthodes de préparation et de purification des substances étudiées.

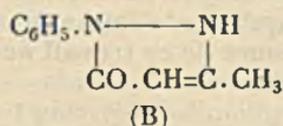
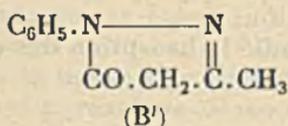
Dans un mémoire précédent nous avons étudié des composés cycliques contenant dans leurs cycles le groupe $\text{C}_6\text{H}_5\text{.N}(\text{CO}).\text{NH.CO}$ et nous avons constaté que les régularités concernant l'absorption des divers dérivés acidylés de la phénylhydrazine se retrouvaient également dans le cas des composés précédents.

Poursuivant ces recherches, nous avons étudié les substances cycliques de la forme (A) qui peuvent prendre également la structure (A'). Cette dernière structure correspond à des produits dérivant par cyclisation des phénylhydrazones N-acidylées.

Plus particulièrement, nous nous sommes attachés, dans le présent mémoire, à l'étude de l'absorption dans l'U.V. moyen des corps de la forme (A) pour lesquels $n=1$, c'est-à-dire des dérivés N- et C-alcoylés de la 1-phényl-3-méthyl-pyrazolone-(5) (I), dont la structure n'est pas complètement élucidée*.



En effet, en nous limitant aux représentations classiques les plus généralement admises de ces phényl-alcoyl-pyrazolones, on peut admettre que ces substances peuvent se présenter sous les formes suivantes :



A ces deux formes B et B', il faut ajouter celles qui en résultent par déplacement des doubles liaisons suivant le schéma :



Parmi les divers dérivés de la 1-phényl-pyrazolone-(5) (*fig. 1*) la 1-phényl-2.3.4-triméthyl-pyrazolone-(5) (VII) ne peut admettre que la forme (B), et, d'autre part, la 1-phényl-3.4.4-triméthyl-pyrazolone-(5) (IV) ne peut exister que sous la forme (B'). En comparant les spectres d'absorption de ces deux substances à ceux des autres dérivés alcoylés de la 1-phényl-pyrazolone-(5), on constate que ces dérivés alcoylés ont des spectres d'absorption intermédiaires entre ceux des deux substances précédentes, et que, par suite, ils existent (au moins dans les conditions expérimentales utilisées) sous les deux formes (B) et (B') en équilibre :

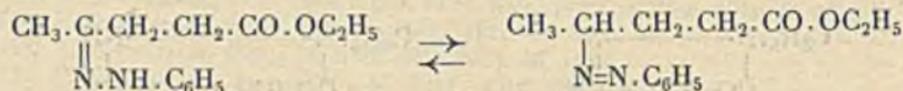


D'autre part, en comparant la courbe d'absorption de la 1-phényl-3.4.4-triméthyl-pyrazolone-(5) (*fig. 2*) [ou de la 1-phényl-3-méthyl-4.4-diéthyl-pyrazolone-(5)] avec celle de la phénylhydrazone du lévulate d'éthyle (VIII), on constate que cette dernière est plus près du visible que la première, mais que toutes les deux possèdent la même forme.

On doit noter, de plus, le fait remarquable, qui n'avait pas encore été signalé à notre connaissance, que la partie du spectre d'absorp-

(*) Des recherches en vue d'étudier la structure des pyrazolones par d'autres moyens spectraux (spectre Raman, spectres I-R, etc.) sont actuellement en cours.

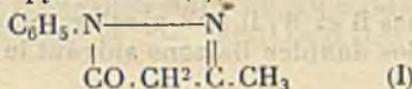
tion du lévulate d'éthyle comprise entre 4800 et 3430 Å correspond au spectre d'absorption d'un azoïque mixte, par suite la phénylhydrazone du lévulate d'éthyle se trouve en solution alcoolique en partie sous la forme azoïque. On peut donc représenter sa structure par le schéma :



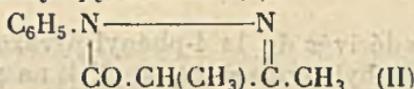
En résumé, l'étude de l'absorption dans l'U. V. moyen des dérivés N- et C-alcoylés de la 1-phényl-pyrazolone-(5) a montré que ces produits existent en solution alcoolique et à la température ordinaire sous deux formes à l'état d'équilibre suivant le schéma (B) \rightleftharpoons (B') sauf pour les dérivés 4-dialcoylés qui ne peuvent avoir que la forme (B') et les dérivés 2.4-dialcoylés qui ne sont compatibles qu'avec la forme (B).

Au cours de ce travail nous avons étudié l'absorption des corps suivants :

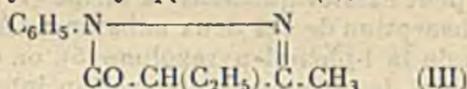
1-phényl-3-méthyl-pyrazolone-(5),



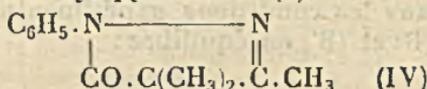
1-phényl-3.4-diméthyl-pyrazolone-(5),



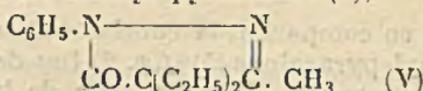
1-phényl-3-méthyl-4-éthyl-pyrazolone-(5),



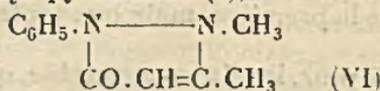
1-phényl-3.4.4-triméthyl-pyrazolone-(5),



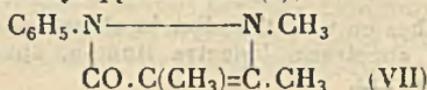
1-phényl-3-méthyl-4.4-diéthyl-pyrazolone-(5),



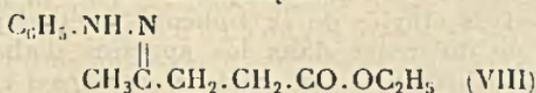
1-phényl-2.3-diméthyl-pyrazolone-(5),



1-phényl-2.3.4-triméthyl-pyrazolone-(5),



phénylhydrazone du lévulate d'éthyle.



PARTIE EXPÉRIMENTALE.

1. — Mesures d'absorption

Toutes les déterminations spectrales ont été effectuées sur les solutions alcooliques (et dans quelques cas sur les solutions cyclohexaniques) 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 indication des longueurs d'onde correspondantes).

Sur la figure 1 se trouvent tracées les courbes de la 1-phényl-3-méthyl-pyrazolone-(5) (courbe 1), de la 1-phényl-3.4-diméthyl-pyrazolone-(5) (courbe 2), de la 1-phényl-3.4.4-triméthyl-pyrazolone-(5) (courbe 3), de la 1-phényl-2.3-diméthyl-pyrazolone-(5) (courbe 4), et de la 1-phényl-2.3.4-triméthyl-pyrazolone-(5) (courbe 5).

La comparaison de ces courbes nous montre que la courbe de la 1-phényl-2.3.4-triméthyl-pyrazolone-(5) (courbe 5) [substance qui ne peut avoir que la forme (B)] est nettement distincte de celle de la 1-phényl-3.4.4-triméthyl-pyrazolone-(5) (courbe 3) [substance qui ne peut exister que sous la forme (B')].

La première de ces deux courbes possède deux bandes d'absorption dont les maxima sont situés vers 2750 et 2475 Å la valeur de $\log. \epsilon$ du maximum situé vers 2475 Å ($\log. \epsilon = 3,80$) étant légèrement inférieure à celle du maximum situé vers 2750 Å ($\log. \epsilon = 3,95$).

La courbe de la 1-phényl-3.4.4-triméthyl-pyrazolone-(5) (courbe 3), présente une bande dont le maximum est situé vers 2430 Å qui correspond à la deuxième bande de la 1-phényl-2.3.4-triméthyl-pyrazolone-(5) mais avec un coefficient d'absorption plus élevé ($\log. \epsilon = 4,13$); de plus, à la place de la première bande d'absorption de la courbe 5 correspond, sur la courbe 3, un point d'inflexion situé vers 2650 Å et de coefficient d'absorption ($\log. \epsilon = 3,70$) inférieur à celui du maximum de la première bande de la courbe 5.

On peut remarquer que les autres courbes tracées sur cette figure sont intermédiaires entre ces courbe 3 et 5; on peut donc admettre que les dérivés alcoylés de la 1-phényl-3-méthyl-pyrazolone-(5) existent sous les deux formes (B) et (B') à l'état d'équilibre.

Sur la figure 2 sont représentées les courbes de la 1-phényl-3.4-diméthyl-pyrazolone-(5) (courbe 1), et de la 1-phényl-3-méthyl-4-éthyl-pyrazolone-(5) (courbe 2); de la 1-phényl-3.4.4-triméthyl-pyrazolone-(5) (courbe 3) et de la 1-phényl-3-méthyl-4.4-diéthyl-pyrazolone-(5) (courbe 4) et enfin de la phénylhydrazone du lévulate d'éthyle (courbe 5).

Sur cette figure on voit que lorsque l'on passe des dérivés méthylés aux dérivés éthylés de la 1-phényl-3-méthyl-pyrazolone-(5) il n'y a pas de différence dans les spectres d'absorption (aux erreurs d'expériences près); en effet les courbes 1 et 2 sont identiques ainsi que les courbes 3 et 4.

Enfin la courbe 5 qui représente la phénylhydrazone du lévulate

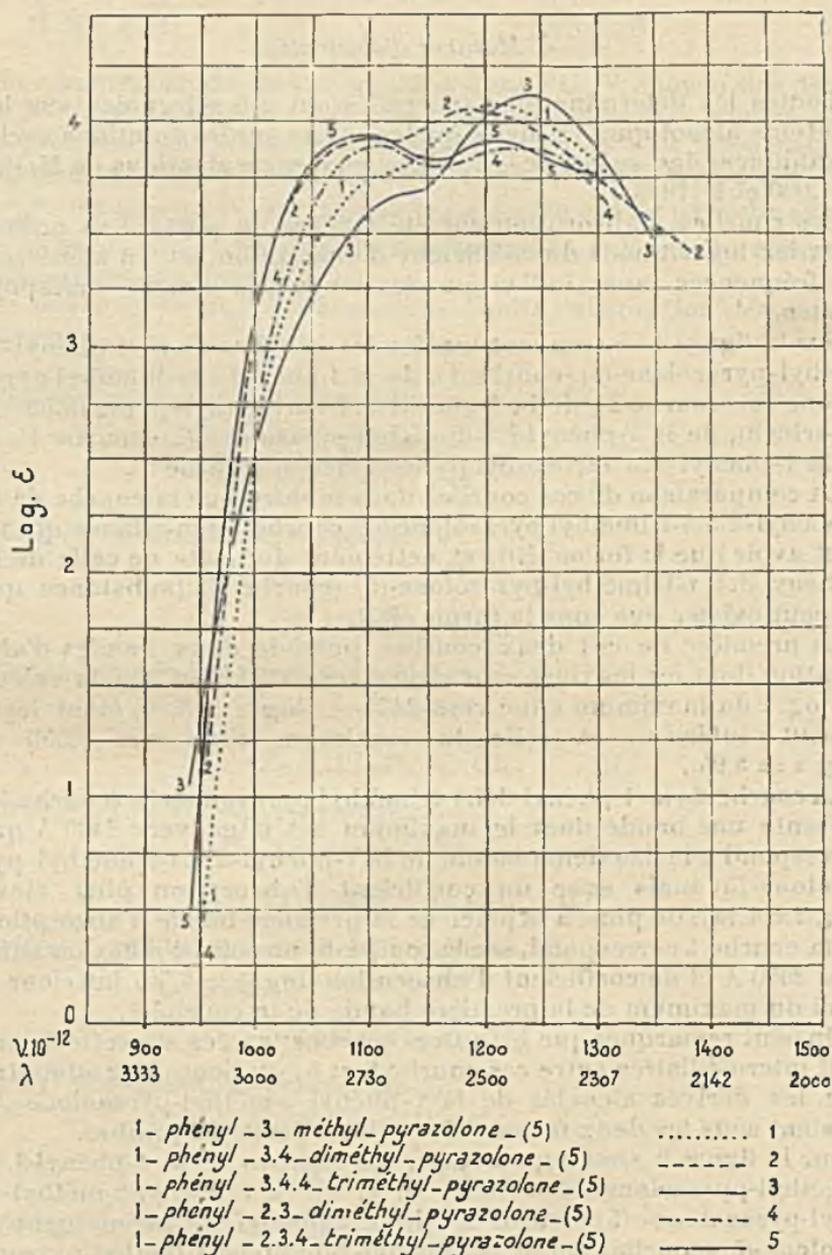


Fig. 1

d'éthyle présente une première bande entre 4800 et 3430 Å qui correspond à la structure d'un azoïque mixte, le reste de la courbe possède une forme analogue à celle de la 1-phényl-3.4.4-triméthyl-pyrazolone-(5) [forme (B')], la courbe de la phénylhydrazone du lévulate d'éthyle se trouvant située plus près du visible. On peut donc admettre que la phénylhydrazone du lévulate d'éthyle existe en solution alcoolique sous deux formes tautomères (azoïque et hydrazone) en équilibre.

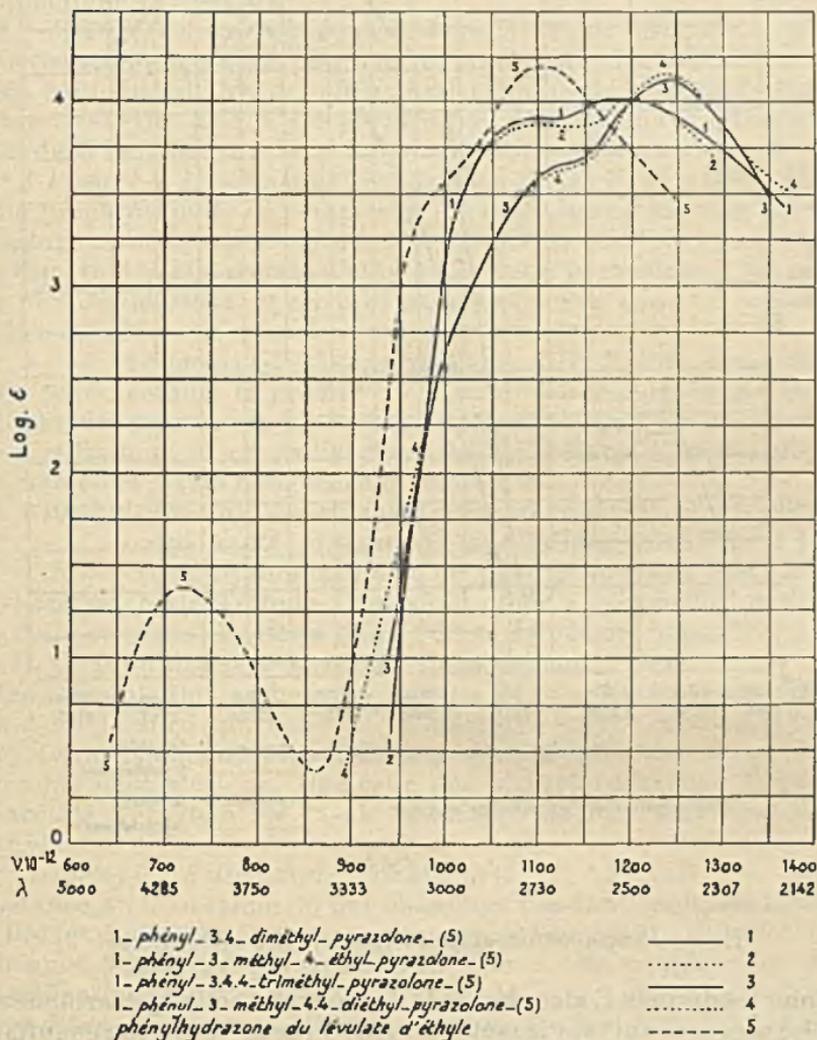


Fig. 2

Sur la figure 3 sont tracées les courbes de la 1-phényl-3-méthyl-4.4-diéthyl-pyrazolone-(5) dans l'alcool (courbe 1) et dans l'hexane (courbe 1') et de la phénylhydrazone du lévulate d'éthyle dans l'alcool (courbe 2) et dans l'hexane (courbe 2').

On remarque que les analogies observées précédemment entre

les spectres de la 1-phényl-3.4.4-trialcoyl-pyrazolone-(5) et de la phénylhydrazone du lévulate d'éthyle en solution alcoolique se retrouvent également pour les spectres de leurs solutions cyclohexaniques.

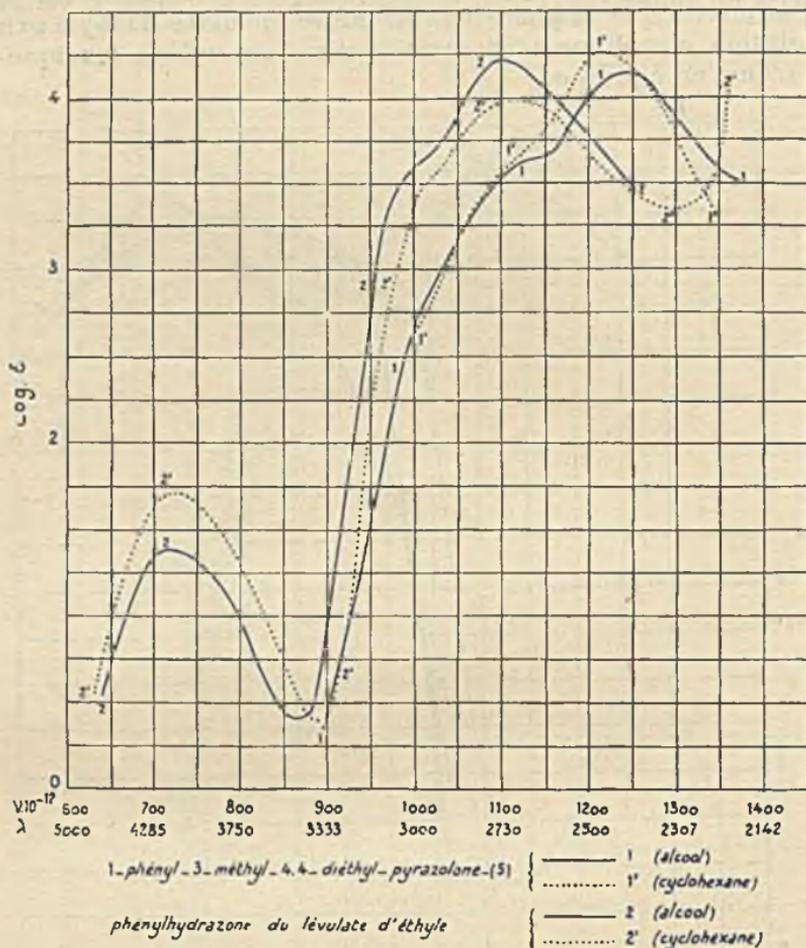


Fig. 3

II. — Préparation et purification des substances.

Tous les dérivés C-alcoylés de la 1-phényl-3-méthyl-pyrazolone-(5) ont été préparés suivant la méthode classique de Knorr par chauffage à 140° des phénylhydrazones des dérivés de l'acétylacétate d'éthyle, jusqu'à cessation de distillation de l'alcool. Les phénylhydrazones se forment elles-mêmes très facilement par action d'une molécule de phénylhydrazine sur une molécule de dérivé alcoylé de l'acétylacétate d'éthyle.

Les dérivés N-méthylés des 1-phényl-3-méthyl-pyrazolones-(5) ont été obtenus par action de ICH_3 , en présence d'alcool méthylique, et à 100°, sur les pyrazolones correspondantes.

1° *1-Phényl-3-méthyl-pyrazolone*-(5). (P. F. 127°, Eb₁₄ : 192°). — Ce corps a été préparé (1) par chauffage à 140-150° de la phénylhydrazone de l'acétylacétate d'éthyle sans qu'il soit nécessaire d'isoler cette phénylhydrazone à l'état pur. Cette dernière se forme avec dégagement de chaleur en mélangeant des quantités équimoléculaires de phénylhydrazine et d'acétylacétate d'éthyle fraîchement distillé.

La pyrazolone a été purifiée par des distillations et des cristallisations dans l'alcool à 95°.

2° *1-Phényl-3.4-diméthyl-pyrazolone*-(5) (P. F. 120°, Eb₁₇ : 203°). — Cette substance a été obtenue (2) en chauffant à 140-150° un mélange équimoléculaire de phénylhydrazine et de α -méthyl-acétylacétate d'éthyle. Elle a été purifiée par distillations et cristallisations dans l'alcool.

3° *1-Phényl-3.4.4-triméthyl-pyrazolone*-(5) (P. F. 55° ; Eb₁₄ : 164°). — La préparation de ce composé a été réalisée comme celle de son homologue inférieur, en chauffant à 140-160° la phénylhydrazone de l' α , α -diméthyl-acétylacétate d'éthyle (3). Cette pyrazolone a été purifiée par distillations et cristallisations répétées dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole.

4° *1-Phényl-3-méthyl-4-éthyl-pyrazolone*-(5) (P. F. 107° ; Eb₁₂ : 189°). — Préparée comme le produit précédent, par condensation de la phénylhydrazine et de l' α -éthyl-acétylacétate d'éthyle et purifiée par distillations et cristallisations dans l'acétate d'éthyle, elle se présente sous forme d'aiguilles incolores (4).

5° *1-Phényl-3-méthyl-4.4-diéthyl-pyrazolone*-(5) (P. F. 39° ; Eb₁₂ : 176°). — Ce corps a été obtenu par un très long chauffage à 140-180° d'un mélange équimoléculaire de phénylhydrazine et d' α , α -diéthyl-acétylacétate d'éthyle. Cette pyrazolone a été purifiée par distillations et cristallisations dans l'éther de pétrole (aiguilles incolores). Ce produit est très soluble dans l'alcool, l'éther.

Remarquons que la phénylhydrazone de l' α , α -diméthyl-acétylacétate d'éthyle ainsi que celle de l' α , α -diéthyl-acétylacétate d'éthyle, se cyclisent beaucoup plus difficilement, par suite sans doute d'un encombrement stérique, que celle des phénylhydrazones de l'acétylacétate d'éthyle et de l' α -alcoyl(méthyl- ou éthyl-)acétylacétate d'éthyle.

6° *1-Phényl-2.3-diméthyl-pyrazolone*-(5) (P. F. 113°). — Cette substance a été obtenue (5) par chauffage pendant quelques heures à 110-115° d'un mélange en parties égales de ICH₃, CH₃OH et de 1-phényl-2.3-diméthyl-pyrazolone-(5). Elle a été purifiée par des cristallisations dans le toluène.

7° *1-Phényl-2.3.4-triméthyl-pyrazolone*-(5) (P. F. 82° ; Eb₁₈ : 220°). — Préparée (6) comme le corps précédent avec un rendement presque théorique, cette substance a été purifiée par distillations et cristallisations dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole (aiguilles).

8° *Phénylhydrazone du lévulate d'éthyle* (P. F. 110°) (7). — Préparée en mélangeant des quantités équimoléculaires de lévulate d'éthyle et de phénylhydrazine, cette substance a été purifiée par des cristallisations dans le benzène.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) KNORR, *Ber.*, 1883, 16, 2597.
 (2) KNORR et BLANK, *Ber.*, 1884, 17, 2050.
 (3) KNORR, *Ann.*, 1887, 238, 166.
 (4) KNORR et BLANK, *Ber.*, 1883, 17, 2051.
 (5) KNORR, *Ann.*, 1887, 238, 160.
 (6) KNORR, *Ann.*, 1887, 238, 162.
 (7) FISHER, *Ann.*, 1886, 236, 148.

(Laboratoire de Chimie Organique à la Sorbonne.)

N° 24. — Contribution à l'étude de l'absorption dans l'ultra-violet moyen de quelques dérivés alcoylés des pyrazolones (2° mémoire); par M^{lle} D. BIQUARD et M. P. GRAMMATICAKIS.

(24.9.1940.)

L'étude de l'absorption dans l'U.-V. moyen des dérivés alcoylés de la 1-phényl-pyrazolone-(3) a montré que :

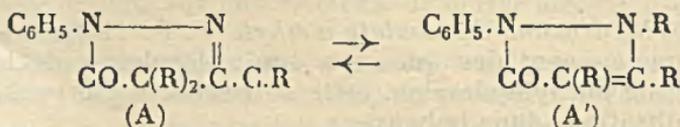
1° Ces produits possèdent une courbe d'absorption de forme semblable laquelle est différente de celle des courbes d'absorption des dérivés correspondants de la 1-phényl-pyrazolone-(5), ce qui permet la différenciation spectrale de ces deux catégories de pyrazolones [pyrazolones-(3) et pyrazolones-(5)].

2° La courbe d'absorption de la 1-phényl-5-méthyl-pyrazolone-(3) se déplace de plus en plus vers le visible avec l'augmentation du nombre des alcoyles substituant les H du carbone ou de l'azote du noyau pyrazolique.

3° La comparaison des spectres d'absorption du 1-phényl-5-méthyl-4-éthyl-3-méthoxy-pyrazol et de son isomère la 1-phényl-5-méthyl-4-éthyl-pyrazolone-(3) montre que la courbe du méthoxy-1-phényl-pyrazol se trouve déplacée vers l'U.-V. par rapport à celle de son isomère dérivé de la 1-phényl-pyrazolone-(3).

Les auteurs donnent les méthodes de préparation et de purification des substances étudiées.

Dans un mémoire précédent (1) nous avons étudié les spectres d'absorption dans l'ultra-violet de la 1-phényl-pyrazolone-(5) et de quelques-uns de ses dérivés alcoylés (méthylés, éthylés) ce qui nous a permis de montrer (en admettant la représentation classique des pyrazolones et de leurs dérivés) que ces substances existent en solution alcoolique et à la température ordinaire sous deux formes à l'état d'équilibre suivant le schéma :

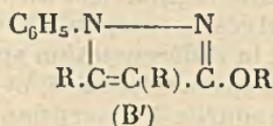
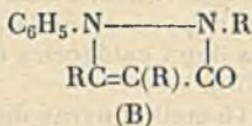


exception faite, évidemment, pour les 1-phényl-3.4.4-trialcoyl-pyrazolones-(5) pour lesquelles seule la forme A est possible et pour les 1-phényl-2.3.4-trialcoyl-pyrazolones-(5) qui ne sont compatibles qu'avec la forme A'.

De plus, nous avons constaté que tous les dérivés alcoylés étudiés des 1-phényl-pyrazolones-(5) possédaient des courbes d'absorption de forme semblable présentant deux bandes d'absorption (maxima situés vers 2750 et 2450 Å).

Poursuivant ces recherches sur d'autres 1-phényl-pyrazolones nous avons abordé l'étude des spectres d'absorption dans l'U.-V. moyen des 1-phényl-pyrazolones-(3), produits qui se forment fréquemment à côté des 1-phényl-pyrazolones-(5). De plus, la distinction, par des procédés chimiques, des dérivés de la 1-phényl-pyrazolone-(5) de ceux de la 1-phényl-pyrazolone-(3) étant difficile, comme on peut le constater d'après la controverse qui eut lieu entre Knorr et Nef (2) relativement à la formule de l'antipyrine, nous avons pensé que les spectres U.-V. pourraient servir comme moyen d'identification de ces deux catégories de pyrazolones. En effet, comme on le verra par la suite, les dérivés alcoylés des 1-phényl-pyrazolones-(5) ont des spectres d'absorption U.-V. différents de ceux des dérivés alcoylés des 1-phényl-pyrazolones-(3).

On peut admettre que les dérivés alcoylés de la 1-phényl-pyrazolone-(3) peuvent se présenter sous les formes suivantes :



Parmi les dérivés alcoylés de la 1-phényl-pyrazolone-(3), la 1-phényl-2.4.5-triméthyl-pyrazolone-(3) [ou la 1-phényl-2-méthyl-4-éthyl-5-méthyl-pyrazolone-(3)] est incompatible avec la forme (B'), tandis que le 1-phényl-3-méthoxy-4-éthyl-5-méthyl-pyrazolone ne peut admettre que la forme (B'). En comparant les spectres d'absorption de ces deux substances on constate que la courbe d'absorption du 1-phényl-3-méthoxy-4-éthyl-5-méthyl-pyrazolone se trouve déplacée vers l'U.-V par rapport à celle de la 1-phényl-2.4.5-triméthyl-pyrazolone-(3) et que, par suite, la forme oxy-phénylhydrazone (B') est différente, au point de vue spectral, de la forme phénylhydrazide (B) (*fig. II*).

D'autre part, la comparaison des spectres d'absorption des différents dérivés C- ou N-alcoylés de la 1-phényl-5-méthyl-pyrazolone-(3) montre que l'alcoylation sur le carbone ou l'azote s'accompagne d'un déplacement de la courbe d'absorption vers le visible sans changement important dans la forme, la courbe d'absorption de la 1-phényl-5-méthyl-pyrazolone-(3) se trouvant déplacée de plus en plus vers le visible à mesure qu'augmente le nombre des alcoyles substituant les H du noyau pyrazolique (*fig. I*).

En particulier, il est à remarquer que la substitution des H du carbone (situé en 4 par exemple) ou de l'azote du noyau pyrazolique par un alcoyle (CH₃ ou C₂H₅ par exemple) provoque un

déplacement de la courbe d'absorption de la 1-phényl-pyrazolone-(3) vers le visible, le maximum de la bande d'absorption correspondant au dérivé N-méthylé et celui relatif au dérivé C-méthylé (situé en 4) de la 1-phényl-5-méthyl-pyrazolone-(3) ayant la même valeur et la même position (*fig.* I).

Étant donné que les courbes d'absorption de tous les dérivés alcoylés de la 1-phényl-pyrazolone-(3) ont la même forme qui est différente de celle des courbes d'absorption de tous les dérivés alcoylés correspondants de la 1-phényl-pyrazolone-(5), comme on peut le voir sur la figure IV, l'étude des spectres d'absorption dans l'U.-V. constitue un procédé facile pour déterminer la position du groupe CO dans le noyau pyrazolique.

En comparant les courbes d'absorption de la β -crotonoyl-phénylhydrazine et de la β -cinnamoyl-phénylhydrazine avec celles des produits dérivant de ces phénylhydrazides par cyclisation avec formation des dérivés pyrazoliques correspondants, la 1-phényl-5-méthyl-pyrazolone-(3) et la 1.5-diphényl-pyrazolone-(3), on constate que le passage de ces β -acidyl-phénylhydrazines aux dérivés de la 1-phényl-pyrazolone-(3) s'accompagne d'un fort effet hypsochrome (*fig.* III).

En résumé, l'étude de l'absorption dans l'ultra-violet moyen des dérivés N- et C-alcoylés de la 1-phényl-pyrazolone-(3) a montré que :

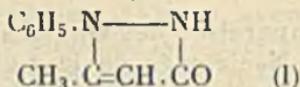
1° Ces produits possèdent une courbe d'absorption de forme semblable laquelle est différente de celle des courbes d'absorption des dérivés correspondants de la 1-phényl-pyrazolone-(5), ce qui permet la différenciation spectrale de ces deux catégories de pyrazolones [pyrazolones-(3) et pyrazolones-(5)].

2° La courbe d'absorption de la 1-phényl-5-méthyl-pyrazolone-(3) se déplace de plus en plus vers le visible avec l'augmentation du nombre des alcoyles substituant les H du carbone ou de l'azote du noyau pyrazolique.

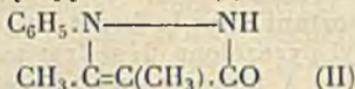
De plus, la comparaison des spectres d'absorption du 1-phényl-5-méthyl-4-éthyl-3-méthoxy-pyrazol et de son isomère la 1-phényl-5-méthyl-4-éthyl-pyrazolone-(3) montre que la courbe du méthoxy-1-phényl-pyrazol se trouve déplacée vers l'ultra-violet par rapport à celle de son isomère dérivé de la 1-phényl-pyrazolone-(3).

Au cours de ce travail, nous avons mesuré l'absorption des corps suivants :

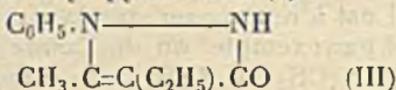
1-phényl-5-méthyl-pyrazolone-(3)



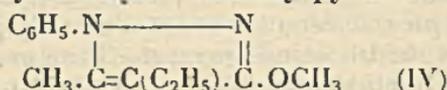
1-phényl-4.5-diméthyl-pyrazolone-(3)



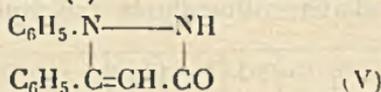
1-phényl-4-éthyl-5-méthyl-pyrazolone-(3)



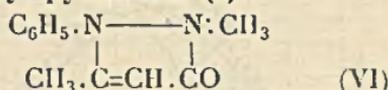
1-phényl-5-méthyl-4-éthyl-3-méthoxy-pyrazol



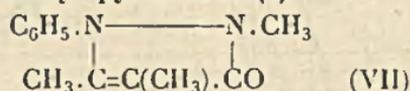
1.5-diphényl-pyrazolone-(3)



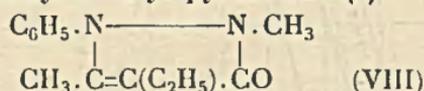
1-phényl-2,5-diméthyl-pyrazolone-(3)



1-phényl-2,4,5-triméthyl-pyrazolone-(3)



1-phényl-2,5-diméthyl-4-éthyl-pyrazolone-(3)



PARTIE EXPÉRIMENTALE.

1. — 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 sauf dans certains cas sur des solutions N/200, N/2.000 et N/20.000 (par suite de leurs faibles solubilités dans l'alcool).

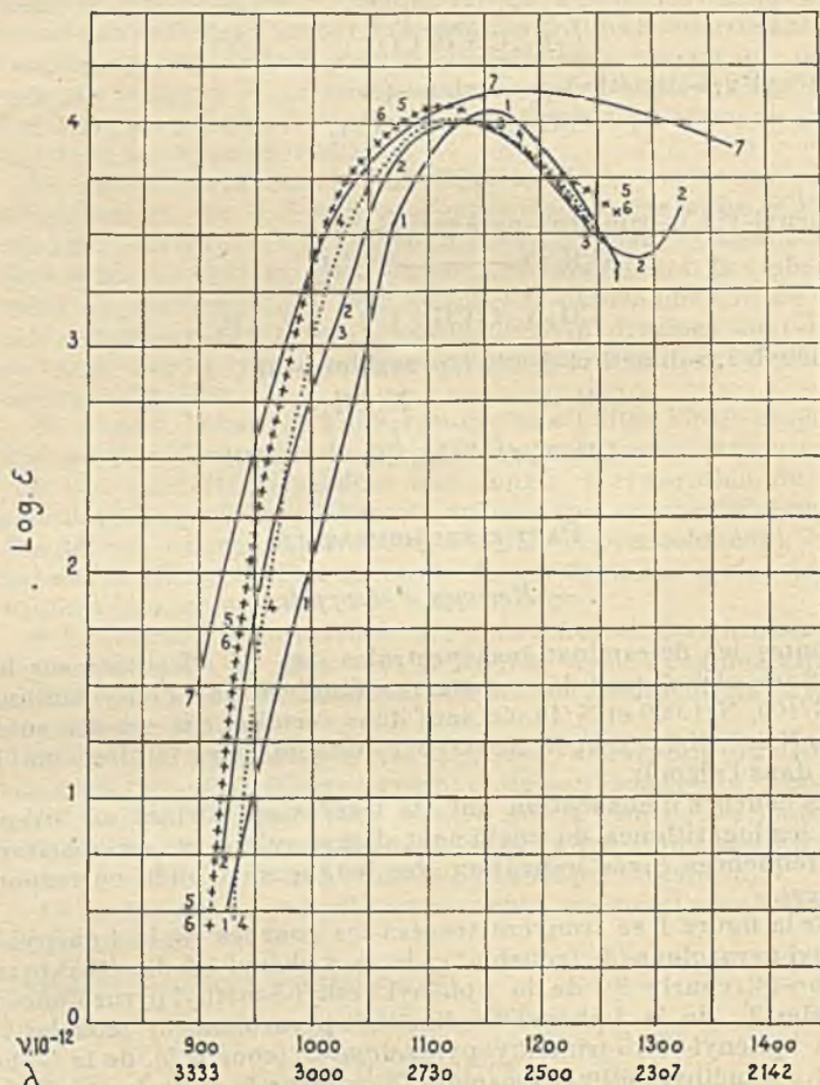
Les courbes d'absorption ont été tracées en portant en ordonnées les logarithmes du coefficient d'absorption, et, en abscisses les fréquences (avec indication des longueurs d'onde correspondantes).

Sur la figure I se trouvent tracées les courbes de la 1-phényl-5-méthyl-pyrazolone-(3) (courbe 1), de la 1-phényl-4,5-diméthyl-pyrazolone-(3) (courbe 2), de la 1-phényl-4-éthyl-5-méthyl-pyrazolone-(3) (courbe 3), de la 1-phényl-2,5-diméthyl-pyrazolone-(3) (courbe 4), de la 1-phényl-2,4,5-triméthyl-pyrazolone-(3) (courbe 5), de la 1-phényl-2,5-diméthyl-4-éthyl-pyrazolone-(3) (courbe 6) et de la 1,5-diphényl-pyrazolone-(3) (courbe 7).

La comparaison de ces courbes nous montre que l'alcoylation soit sur le carbone, soit sur l'azote du noyau pyrazolique de la 1-phényl-pyrazolone-(3) entraîne un déplacement de la courbe d'absorption de cette dernière substance vers le visible, ce déplacement étant d'autant plus grand que le nombre de substituants alcoyles (CH_3 ou C_2H_5) est plus grand. De plus, comme on pouvait le prévoir, les courbes d'absorption de la 1-phényl-4,5-diméthyl-

pyrazolone-(3) et de la 1-phényl-4-éthyl-5-méthyl-pyrazolone-(3) sont absolument identiques, le remplacement d'un CH_3 par un C_2H_5 ne provoquant aucune modification spectrale. Il en est de même pour la 1-phényl-2.4.5-triméthyl-pyrazolone-(3) et la 1-phényl-2.5-diméthyl-4-éthyl-pyrazolone-(3).

Enfin la courbe d'absorption de la 1.5-diphényl-pyrazolone-(3)



- | | | |
|--|-----------|---|
| 1-phényl - 5-méthyl-pyrazolone - (3) | ——— | 1 |
| 1-phényl - 4.5-diméthyl-pyrazolone - (3) | ——— | 2 |
| 1-phényl - 4-éthyl-5-méthyl-pyrazolone - (3) | - - - - | 3 |
| 1-phényl - 2.5-diméthyl-pyrazolone - (3) | | 4 |
| 1-phényl - 2.4.5-triméthyl-pyrazolone - (3) | + + + + | 5 |
| 1-phényl - 2.5-diméthyl-4-éthyl-pyrazolone - (3) | + + + + + | 6 |
| 1.5-diphényl-pyrazolone - (3) | ——— | 7 |

Fig. 1

présente une bande beaucoup plus large que la bande correspondante des courbes des dérivés alcoylés de la 1-phényl-pyrazolone-(3), mais la valeur de son maximum est plus forte que celle du maximum de la bande de la courbe de la 1-phényl-5-méthyl-pyrazolone-(3), la position du maximum de cette dernière se trouvant déplacée vers le visible par rapport à celle du maximum de la première.

La figure II contient les courbes d'absorption de la 1-phényl-5-

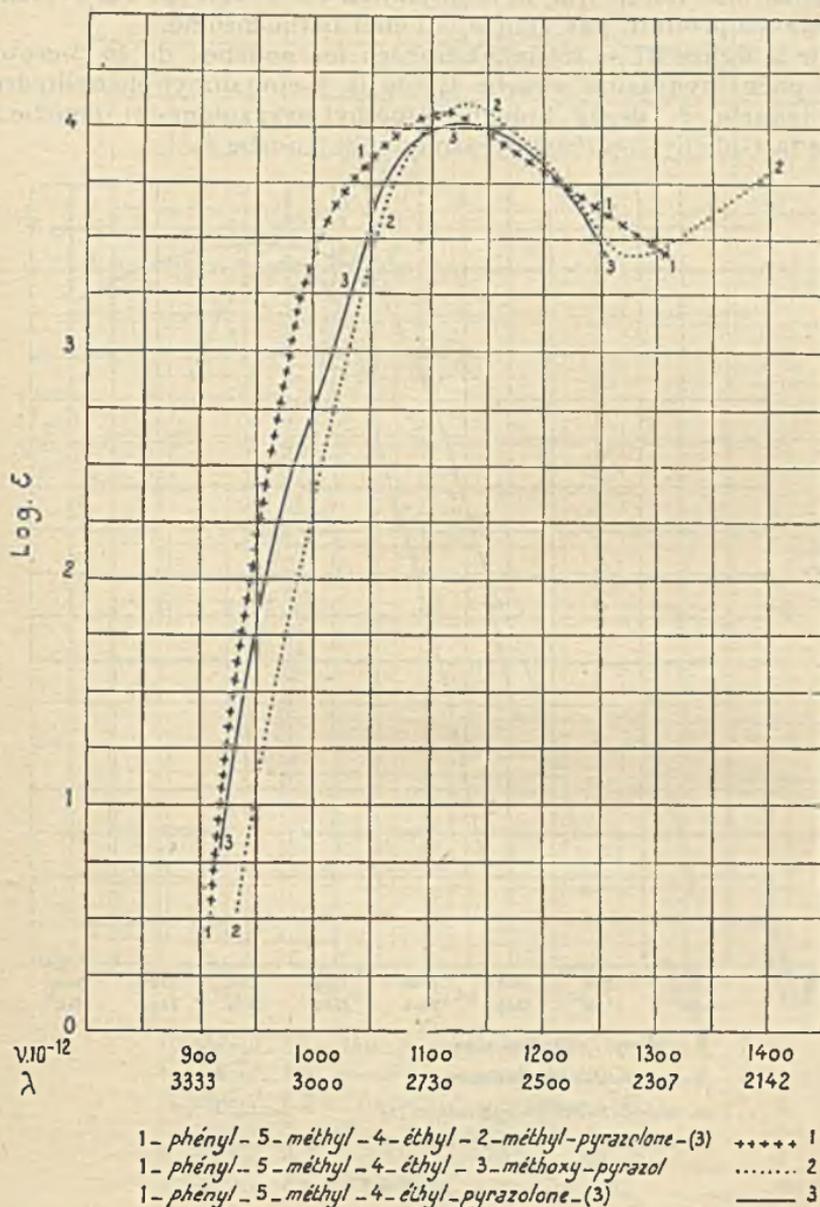


Fig. 2

méthyl-4-éthyl-2-méthyl-pyrazolone-(3) (courbe 1) et du 1-phényl-5-méthyl-4-éthyl-3-méthoxy-pyrazol (courbe 2) et de la 1-phényl-5-méthyl-4-éthyl-pyrazolone-(3) (courbe 3).

En comparant ces courbes, on constate que la courbe du 1-phényl-5-méthyl-4-éthyl-3-méthoxy-pyrazol est déplacée vers l'U.-V. par rapport à celle de son isomère la 1-phényl-5-méthyl-4-éthyl-2-méthyl-pyrazolone-(3), la méthylation sur l'oxygène de la 1-phényl-5-méthyl-4-éthyl-pyrazolone-(3) s'accompagnant d'un très faible effet hypsochrome tandis que la méthylation sur l'azote de cette même substance produit, par contre, un effet bathochrome.

Sur la figure III se trouvent tracées les courbes de la β -crotonoyl-phénylhydrazine (courbe 1), de la β -cinnamoyl-phénylhydrazine (courbe 2), de la 1-phényl-5-méthyl-pyrazolone-(3) (courbe 3) et de la 1-phényl-5-phényl-pyrazolone-(3) (courbe 4).

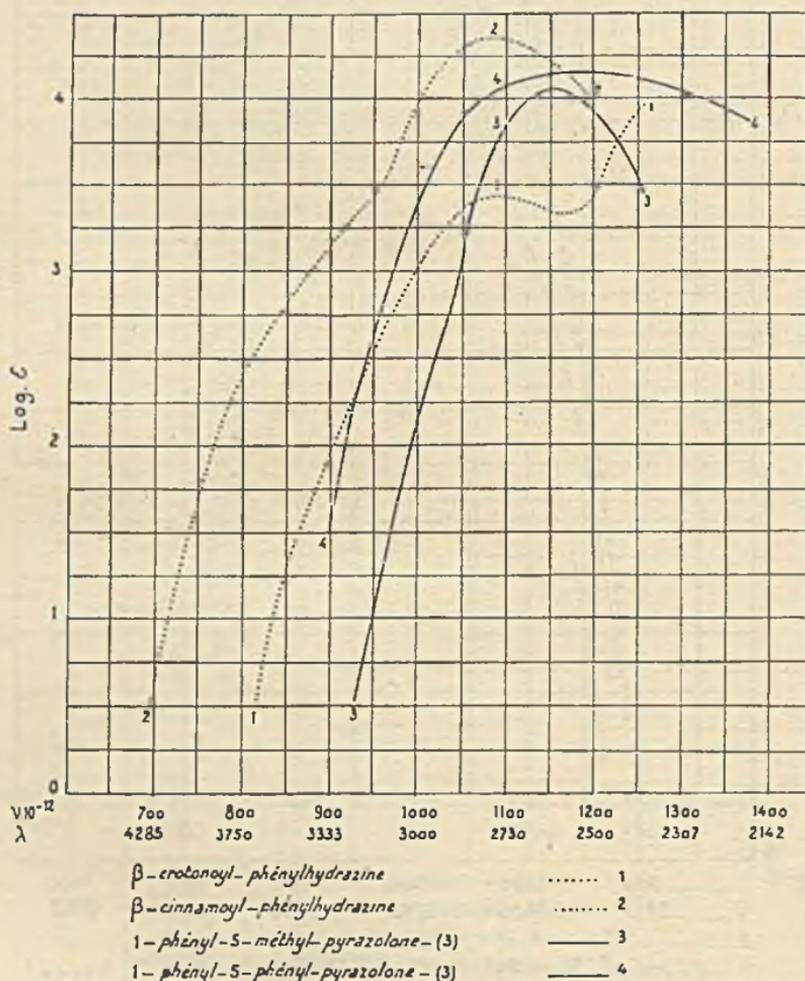


Fig. 3

On constate que les courbes d'absorption des β -acidyl-phénylhydrazines précédentes se trouvent situées plus près du visible

que celles des 1-phényl-pyrazolones-(3) provenant des premières par fermeture de leurs chaînes avec formation des dérivés de la 1-phényl-pyrazolone-(3).

Enfin, en examinant les courbes d'absorption de quelques dérivés de la 1-phényl-pyrazolone-(5) [1-phényl-3-méthyl-pyrazolone-(5) (*fig. IV*, courbe 1), 1-phényl-3.4-diméthyl-pyrazolone-(5) (*fig. IV*,

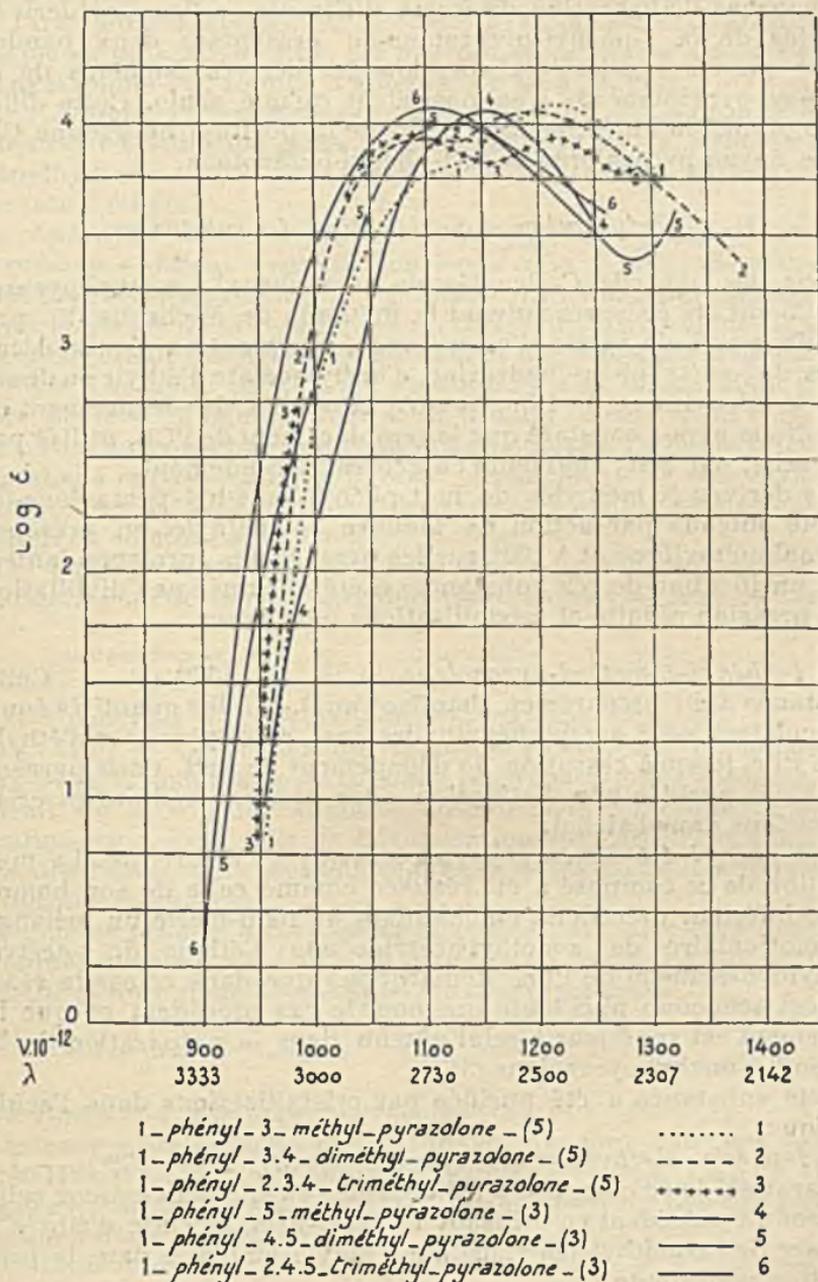


Fig. 4

courbe 2), 1-phényl-2.3.4-triméthyl-pyrazolone-(5) (*fig.* IV, courbe 3]) et des dérivés isomères de la 1-phényl-pyrazolone-(3) [1-phényl-5-méthyl-pyrazolone-(3) (*fig.* IV, courbe 4), 1-phényl-4.5-diméthyl-pyrazolone-(3) (*fig.* IV, courbe 5), 1-phényl-2.4.5-triméthyl-pyrazolone-(3) (*fig.* IV, courbe 6)], on constate que ces dérivés alcoylés absorbent tous dans la même région spectrale, mais ont des courbes d'absorption de forme différente, celles des dérivés alcoylés de la 1-phényl-pyrazolone-(5) présentant deux bandes tandis que les courbes d'absorption des dérivés isomères de la 1-phényl-pyrazolone-(3) n'en possèdent qu'une seule. Cette différence permet la différenciation facile de la position du groupe CO sur le noyau pyrazolique de la 1-phényl-pyrazolone.

II. — Préparation et purification des substances.

Tous les dérivés C-alcoylés de la 1-phényl-5-méthyl-pyrazolone-(3) ont été préparés suivant la méthode de Michaelis (3), par chauffage au bain-marie d'un mélange, en quantités équimoléculaires, de β -acétyl-phénylhydrazine, d'acétylacétate d'éthyle ou de ses dérivés alcoylés et de PBr_3 jusqu'à cessation de dégagement de BrH . Nous avons constaté que le remplacement de PCl_3 , utilisé par Michaelis, par PBr_3 augmente en général le rendement.

Les dérivés N-méthylés de la 1-phényl-5-méthyl-pyrazolone-(3) ont été obtenus par action de l'iodure de méthyle, en présence d'alcool méthylique et à 100° , sur les pyrazolones correspondantes.

La purification de ces substances a été effectuée par distillation sous pression réduite et cristallisations ultérieures.

1° 1-phényl-5-méthyl-pyrazolone-(3) (P. F. 167°) (4). — Cette substance a été préparée en chauffant au B.-M. des quantités équimoléculaires de β -acétylphénylhydrazine, d'acétylacétate d'éthyle et de PBr_3 jusqu'à cessation de dégagement de BrH . Cette pyrazolone a été purifiée par distillation sous pression réduite et cristallisations dans l'alcool.

2° 1-phényl-4.5-diméthyl-pyrazolone-(3) (P. F. 254°) (5). La préparation de ce composé a été réalisée comme celle de son homologue inférieur précédent, en chauffant au bain-marie un mélange équimoléculaire de α -méthyl-acétylacétate d'éthyle, de β -acétylphénylhydrazine et de PBr_3 . Remarquons que dans ce cas la réaction est beaucoup plus lente que pour le cas précédent et que le rendement est supérieur à celui obtenu dans la préparation de la 1-phényl-5-méthyl-pyrazolone-(3).

Cette substance a été purifiée par cristallisations dans l'acide acétique.

3° 1-phényl-4-éthyl-5-méthyl-pyrazolone-(3) (P. F. 172°). — La préparation de ce composé a été effectuée exactement comme celle du produit précédent en utilisant l' α -éthyl-acétylacétate d'éthyle à la place de l' α -méthyl-acétylacétate d'éthyle employé dans la préparation précédente.

Les mêmes remarques concernant le rendement et l'allure de la réaction précédente s'appliquent également dans le cas présent.

Ce produit a été purifié par des cristallisations dans l'acide acétique (aiguilles).

Analyse (Dumas). $C_{13}H_{11}ON_2$ Calc. 13,86 Tr. 14,2

Remarque. — Un essai de condensation par le procédé précédent de l' α,α -diéthyl-acétylacétate d'éthyle avec la β -acétyl-phénylhydrazine en présence de PBr_3 n'a pas donné de dérivé de la 1-phényl-pyrazolone-(3), comme d'ailleurs il était à prévoir.

4° 1.5-diphényl-pyrazolone-(3) (P. F. 256°) (6). — Ce produit a été obtenu par distillation sous pression réduite de la β -cinnamoyl-phénylhydrazine. Il a été purifié par des cristallisations dans l'acétate d'éthyle.

5° 1-phényl-5-méthyl-4-éthyl-3-méthoxy-pyrazol (Eb₁₆ : 175°). — Ce produit s'obtient à côté de son isomère la 1-phényl-5-méthyl-4-éthyl-2-méthyl-pyrazolone-(3), produit principal, par traitement d'une molécule de la 1-phényl-5-méthyl-4-éthyl-pyrazolone-(3) avec une molécule de méthylate de sodium et une molécule d'iode de méthyle. On laisse ce mélange en contact à la température ordinaire pendant 24 heures. Ensuite on distille l'alcool et le ICH_3 qui n'a pas réagi, on ajoute de l'eau et l'on épuise à l'éther le 1-phényl-5-méthyl-4-éthyl-3-méthoxy-pyrazol (rendement 30 0/0 environ), son isomère la 1-phényl-5-méthyl-4-éthyl-2-méthyl-pyrazolone-(3) restant en solution aqueuse.

Le 1-phényl-5-méthyl-4-éthyl-3-méthoxy-pyrazol est un liquide incolore, d'odeur étherée agréable, distillant à 175° sous 16 mm.

Analyse (Dumas). $C_{13}H_{16}ON_2$ Calc. 12,96 Tr. 12,4

6° 1-phényl-2.5-diméthyl-4-éthyl-pyrazolone-(3). (P. F. 65°; Eb₁₆ : 210°). — Ce produit qui se forme à côté du 1-phényl-5-méthyl-4-éthyl-3-méthoxy-pyrazol dans la préparation précédente, est extrait de la solution aqueuse au moyen de chloroforme après alcalinisation. Le résidu de l'évaporation du $CHCl_3$ est soumis à une distillation sous pression réduite et à des cristallisations dans la ligroïne (aiguilles).

Ce même produit a été obtenu également par chauffage pendant quelques heures à 100-110° d'un mélange en parties égales de ICH_3 , CH_3OH et de 1-phényl-5-méthyl-4-éthyl-pyrazolone-(3).

Analyse (Dumas). $C_{13}H_{16}ON_2$ Calc. 12,96 Tr. 13,2

7° 1-phényl-2.5-diméthyl-pyrazolone-(3) (P. F. 113°) (7). — Cette substance a été obtenue par chauffage, pendant quelques heures à 100-110°, d'un mélange en parties égales de CH_3I , CH_3OH et de 1-phényl-5-méthyl-pyrazolone-(3). Elle a été purifiée par des cristallisations dans la ligroïne.

8° 1-phényl-2.4.5-triméthyl-pyrazolone-(3) (P. F. 97°) (5). — Préparée comme le produit précédent en utilisant la 1-phényl-4.5-diméthyl-pyrazolone-(3), cette substance a été purifiée par des cristallisations dans la ligroïne.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) D. BIQUARD et P. GRAMMATICAKIS, *Bull. Soc. Chim. France*, 1941, 8, 216.
 (2) NEF, *Ann.*, 1890, 258, 267; 1891, 266, 70-74).
 (3) MICHAELIS, *Ann.*, 1904, 338, 269.
 (4) MAYER, *Ber.*, 1903, 36, 717.
 (5) MICHAELIS et DREWS, *Ann.*, 1906, 350, 828.
 (6) KNORR, *Ber.*, 1887, 20, 1108.
 (7) MICHAELIS, *Ann.*, 1904, 338, 282.

(Laboratoire de Chimie Organique à la Sorbonne.)

BIBLIOGRAPHIE

Analyse quantitative minérale à l'aide des stilliréactions, par M. R. DELABY, Professeur à la Faculté de Pharmacie de Paris, et M. J. A. GAUTIER, chef de Travaux à la Faculté de Paris, 1 vol., 235 p. Masson et Cie, Ed., Paris, 1940.

La microanalyse et, surtout, la semi-microanalyse organiques sont depuis de nombreuses années utilisées dans les laboratoires français où elles rendent de précieux services. Il n'en est pas de même de la semi-microanalyse minérale qui pourtant est couramment employée dans de nombreux laboratoires étrangers à la suite, entre autres, des travaux et des ouvrages de Feigl et de van Nieuwenburg et de leurs écoles. Si les analystes de notre pays recourent fréquemment à des réactifs très sensibles pour reconnaître certains corps minéraux à l'état de traces, ils n'utilisent pas ces techniques systématiquement pour la séparation et l'identification des cations et des anions. Cela tient surtout à ce que les chimistes français ne disposaient pas d'un ouvrage en notre langue leur servant de guide et leur évitant des recherches bibliographiques, sinon pénibles, du moins fastidieuses, ou la traduction d'ouvrages étrangers dont la nécessité ne leur paraissait pas s'imposer puisqu'ils disposaient de la pratique courante de l'analyse minérale dont ils ont l'habitude.

C'est cette grosse lacune que vient combler l'ouvrage de MM. R. Delaby et J. A. Gautier. Les analystes français seront vite conquis par la rapidité, la sûreté et la haute élégance des techniques des « stilliréactions » n'utilisant que quelques gouttes de liqueurs et de réactifs et un matériel extrêmement restreint. Ils reconnaîtront rapidement que l'usage de la semi-microanalyse minérale leur évite un gaspillage de temps et de réactifs précieux. Les qualités de style et d'exposition, d'ordre et de méthode de l'ouvrage qui leur est soumis achèveront de faire des adeptes à ces nouvelles méthodes analytiques.

M. Delaby, Professeur de Chimie Analytique à la Faculté de Pharmacie de Paris, s'est attaché depuis plusieurs années à développer en France par son enseignement la pratique des stilliréac-

tions en analyse minérale; avec l'aide de son Chef de Travaux et collaborateur M. J. A. Gautier; il les a introduites dans l'enseignement pratique des étudiants en Pharmacie. Leur livre n'est donc pas un ouvrage de compilation, mais l'œuvre de deux expérimentateurs qui ont utilisé, vérifié et perfectionné les méthodes qu'ils préconisent.

Le premier chapitre, consacré aux généralités traite, en particulier, de la sensibilité et de la spécificité des stilliréactions, de l'amélioration de la spécificité (précipitation des ions perturbateurs, précipitation fractionnée en zones concentriques, séparation capillaire des ions, adsorption chromatographique, dissolution de composés solubles, oxydation ou réduction d'ions, utilisation des complexes) et de l'amélioration de la sensibilité (augmentation de la visibilité, emploi de réactions catalytiques et de précipitations induites, catalyse par formation de complexes).

Le chapitre II, expose la technique des stilliréactions: Matériel, réactifs, mode opératoire général, conseils aux débutants. Les auteurs ont pris soin de dresser un tableau des réactifs et solutions d'essais et une liste des réactifs spéciaux et de leur mode de préparation.

Les chapitres III et IV concernent les caractères analytiques des principaux cations et anions. Avant l'étude de chaque ion ont été rappelées les propriétés des éléments ou de leurs combinaisons susceptibles d'illustrer les subtilités de certaines réactions mises en jeu. Les réactions les plus sensibles sont généralement décrites après l'action des réactifs généraux en même temps que sont notés leurs sensibilités absolue et relative, le nom de leur auteur et la date de leur publication. Il sera ainsi facile à ceux qui seront intéressés par certaines réactions de se reporter soit au traité de Feigl, soit aux tables annuelles des périodiques de documentation.

Les chapitres V, VI et VII se rapportent à la détermination systématique des ions dans un mélange de sels et à la recherche des cations et anions dans une solution; le chapitre VIII à l'analyse des substances solides.

Enfin dans un addendum les auteurs ont tenu à exposer les notions fondamentales sur la représentation des combinaisons complexes, composés auxquels il est fait souvent appel dans les stilliréactions, soit pour dissimuler certains ions, soit au contraire pour les caractériser.

Dans leur avant-propos, les auteurs souhaitent que les étudiants réservent un bon accueil à leur livre. Il paraît certain que le même accueil leur sera fait par les chimistes avertis, car non seulement le but pédagogique a été atteint, mais encore cet ouvrage, véritable traité théorique et pratique d'analyse quantitative, sera consulté et étudié avec fruit dans tous les laboratoires d'analyse minérale où il rendra journellement de nombreux services. Il reste à féliciter l'éditeur qui, par la présentation typographique, a su en rendre la consultation particulièrement aisée.

G. C.

La pratique de la microanalyse quantitative, par A. FRIEDRICH. Traduction française par A. LACOURT, préfacée par CIMERMAN, 387 p. Dunod, édit., Paris, 1939.

Si la microanalyse a maintenant droit de cité, c'est qu'elle a permis à un groupe important de chimistes, en particulier à ceux qui se sont spécialisés dans l'étude des hormones, vitamines, ferments, etc..., de poursuivre leurs travaux avec une sécurité qu'ils n'auraient autrement jamais connue, étant fréquemment dans l'impossibilité de sacrifier et même d'obtenir la quantité de produit nécessaire à l'analyse sur le mode ancien. C'est d'ailleurs devant de telles situations que Emich, puis Pregl ont été amenés à les résoudre à plus petite échelle. Sans elle l'analyse biologique médicale n'existerait plus. Et hormis ces cas spéciaux, quand la microanalyse est bien conduite et sur des échantillons dont l'homogénéité peut être réalisée, elle apporte à tous les organiciciens un gain de temps appréciable.

Mais pour conserver une précision nécessaire, le microanalyste doit s'astreindre à observer dans chaque mesure un ensemble de détails opératoires minutieusement fixés par les spécialistes qui ont bien voulu faire patiemment la chasse aux causes d'erreurs. Ceci admis, la démonstration est rapidement faite que la sécurité est conservée puisque l'habileté technique arrive à y jouer un rôle moins important que la discipline.

La traduction française du traité de Friedrich réalisée par M^{me} A. Lacourt, agrégée de l'Université de Bruxelles, rendra donc les plus grands services aux analystes. Le mot traduction est d'ailleurs impropre, car l'édition française renferme de nombreux détails corrigés ou ajoutés à la publication allemande originale. Il n'est au surplus pas besoin de présenter aux microanalystes, ni l'auteur, ni sa traductrice, qui ne sont pas des débutants dans cette technique spéciale.

Après la présentation des divers modèles de microbalances et comme on doit s'y attendre, une grosse partie de l'ouvrage est consacrée au dosage pondéral du carbone-hydrogène, du soufre et des halogènes; de celui de l'azote par micro-Dumas ou micro-Kjeldahl. Nous notons cependant dans ce dernier chapitre l'omission de l'emploi du sélénium, si efficace pour accélérer la transformation de certaines molécules azotées. Nous retrouvons, d'après Pregl, le dosage des métaux dans leurs sels, la microélectrolyse, le dosage du carboxyle, des groupes méthoxyle ou éthoxyle, du groupe méthylimide; celui de l'acétyle d'après Friedrich ou divers auteurs, celui de l'hydrogène mobile, la description des méthodes cryoscopique ou osmotique de la microdétermination du poids moléculaire.

Enfin nous y trouvons une réunion importante de documents sur la microanalyse volumétrique, qu'il s'agisse d'appareillage, de solutions titrées ou de technique pure; sont ainsi traités, le microdosage du phosphore (Emden), du soufre par la benzidine (Friedrich), du brome, de l'iode (Leipert), du chlore (Zacherl). Tous sont les compléments importants de l'ouvrage de Pregl et qu'on ne trouverait souvent que disséminés en d'innombrables notes tech-

niques. Le développement de cette dernière partie en particulier n'est pas pour nous déplaire, car l'expérience semble montrer qu'une volumétrie bien conduite apporte une précision souvent égale au résultat pondéral, de même que certaines méthodes physiques permettent une sensibilité parfois supérieure aux deux autres. Le choix de l'instrument est fonction de chaque cas particulier à résoudre.

Ch. O. GUILLAUMIN.

Manuel pratique de chimie minérale, par E. H. RIESENFELD, ancien professeur à l'Université de Berlin. Traduit de l'allemand par F. FELDHEIM, ingénieur-chimiste I, C. S. et J. GUÉRON, Docteur ès-sciences, Chef de travaux (I.C.S.). Préface de M. GUICHARD, Professeur d'analyse et mesures chimiques à la Sorbonne, 443 p. avec 33 figures et tableaux. Edition revue et augmentée, Dunod édit., Paris, 1940.

Ce manuel, dû à un savant de réputation mondiale, s'adresse aux étudiants en chimie, particulièrement aux élèves de première année des instituts et des écoles d'ingénieurs, ainsi qu'aux chefs de travaux et assistants des facultés, aux professeurs des classes supérieures de lycées, à ceux des Ecoles d'Arts et Métiers, etc. Pour les étudiants, il constitue un vade-mecum. Et il aidera les maîtres à mettre sur pied leur enseignement pratique.

Il embrasse le programme pratique habituel de chimie minérale : préparation et analyse qualitative. Il comporte en outre les développements généraux et les rappels théoriques nécessaires à la pleine intelligence des matières traitées.

En trente ans à peine, ce livre a eu treize éditions en Allemagne qui ont, cela va sans dire, tenu compte de l'évolution des méthodes et des tendances de la chimie minérale. L'édition française se trouve, en cela, bénéficier des modifications projetées pour la 14^e édition allemande. Mais au cours de cette longue carrière, le trait permanent de l'ouvrage est resté la conception pédagogique que l'auteur expose dans une introduction spécialement écrite pour l'édition française. Elle consiste essentiellement à insister, dès l'abord, sur le caractère quantitatif de la science chimique : — à alterner les exercices (préparations, étude des caractères analytiques, analyses) pour éviter l'automatisme dans le travail pratique — et à ne pas ménager le commentaire des opérations. L'attention de l'étudiant est ainsi tenue en éveil et la curiosité de son intelligence satisfaite à tout moment. On peut de cette façon obtenir le rendement pédagogique maximum des exercices pratiques mis à leur place réelle : celle d'une répétition en action des enseignements de chimie minérale et de chimie générale.

ERRATA

Mémoire n° 94, 1940, t. 7, p. 894: Contribution à l'étude spectrale de quelques cétones (Effet Raman et spectres d'absorption ultra-violet). 1^{er} Mémoire: Influence de la cyclisation, par M^{lle} Dinah BIQUARD.

La première ligne de la page 897 est à lire après la page 895.

Page 896, ligne 13, lire : (voir tableau p. 900).

Page 900, dans le tableau, pour les valeurs $\nu_{c=0}$ en cm^{-1} lire : cycloheptanone...1698 ; cyclooctanone...1697.

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

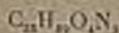
Les auteurs sont priés de ne développer leurs formules qu'au minimum, de les rassembler et de les disposer de manière à occuper le moins de place possible.

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 ^m	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, enseignements, changements d'adresse (2 francs de timbre ou un coupon réponse international) et en général pour tout ce qui concerne l'Administration de la Société, s'adresser au Secrétaire Général de la Société Chimique M. R. DELABY, 4, Avenue de l'Observatoire, Paris (6^e).

Mémoires, résumés des communications faites en séance, tirages à part, s'adresser au Rédacteur en Chef de la Société Chimique, G. CHAMPETIER, 11, rue Pierre-Curie, Paris (5^e).

Cotisations, comptabilité, s'adresser au Trésorier de la Société Chimique, 11, rue Pierre-Curie, Paris (5^e).

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); 205 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 libellés (sans autre indication) : **Société Chimique de France**, et adressés à M. le Trésorier de la Société Chimique, 11, rue Pierre-Curie, Paris (5^e);

Soit sous forme de chèque postal (Paris 280-28) portant l'indication : **Société Chimique de France**, 28, rue Saint-Dominique, Paris (7^e).

Il n'est pas délivré de reçu, sauf sur demande spéciale accompagnée du montant et 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^{er} 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^o, 120, boulevard Saint-Germain, Paris (6^e). 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

(Part en sus).

ANNÉES DU BULLETIN	Aux membres de la Société	Aux personnes étrangères à la Société	VOLUME DES CONFÉRENCES	Aux membres de la Société	Aux personnes étrangères à la Société		
Années antérieures à 1934	287 fr.	323 fr.	1893-1900	14 fr.	16 fr.		
Autres années	345	402	1920-21	34	40		
			1922	34	40		
			1923	34	40		
			1924	34	40		
Certaines années ne peuvent être fournies qu'aux acheteurs d'une décennie ou d'une collection.			1925-26	41	48		
			1927-28	69	80		
			1929-30-31-32	69	80		
			1933-34-35	69	80		
			1936-37-38	80	98		
TABLES			Collection complète	333	391		
Série I. (1859-1874) ..	chaque série ... 52 fr.	63 fr.	VOLUME DU CINQUANTAIRE (1908)				
Série II. (1875-1888) ..							
Série III. (1889-1898) ..							
Série IV. (1899-1906) ..			166	195	renfermant 40 portraits, en héliogravure, des anciens présidents et secrétaires généraux.	138 fr.	161 fr.
Série IV. (1907-1916) ..			466	552			
Série IV. (1917-1926) ..	414	483					
Série IV. (1926-1933) ..	400	50					
Collection complète	1.338	1.868					