



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. LEPAPE, R. MARQUIS.

Ce numéro contient :

Procès-verbaux des séances de la Société.....	p. 347 à 353
Mémoires (sommaire au verso).....	p. 354 à 444

SIÈGE DE LA SOCIÉTÉ : 28, RUE St-DOMINIQUE, PARIS (5^e).

MASSON ET C^{ie}, 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° 5-6

Notice sur la vie et les travaux de Emile Edmond Blaise (1872-1939), par M. Henry GAULT..... 269

Extrait des procès-verbaux des séances..... 347

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

BOURDIOL, CALCAGNI et DUCASSE. Synthèse de la diacétone alcool (méthyl-2-pentanol-2-one-4); Déshydratation de la diacétone alcool; Hydrogénation de l'oxyde de mésityle..... 375

DARMON (M^{lle} M.) et WEILL (Paul). Etude de l'isomérisation du phénylglycide $C_6H_5.CH-CH.CH_2OH$ (phényl-3-époxy-2.3-propanol-1)..... 405

$$\begin{array}{c} \diagdown \\ O \\ \diagup \end{array}$$

DARMON (M^{lle} M.). Etude de l'action de la chaleur sur le phénylglycide secondaire $C_6H_5.CHOH.CH-CH_2$ (phényl-1-époxy-2.3-propanol-1)... 419

$$\begin{array}{c} \diagdown \\ O \\ \diagup \end{array}$$

DARMON (M^{lle} M.). Sur l'isomérisation de quelques époxydes à fonction éther oxyde dérivés du phénylglycide primaire..... 414

FLEURY (Paul) et COURTOIS (Jean). Recherches sur le diosephosphate. III. Applications analytiques de l'hydrolyse acide du diosephosphate à la minéralisation par voie humide du phosphore des glycérophosphates et à la recherche des glycérophosphates dans les inositolphosphates..... 397

FOEX (Marc). Sur la nitration de la cellulose par les vapeurs d'acide nitrique..... 381

FOEX (Marc). Propriétés des cotons nitrés par l'acide nitrique en vapeurs. 390

GRAMMATICAKIS (Panos). Contribution à l'étude spectrale des dérivés azotés de quelques aldéhydes et cétones aromatiques. I. Phénylhydrazones et semicarbazones. II. Oximes, O-benzyl-oximes, N-benzyl-imines..... 427

PAUL (R.). Ouverture des cycles hydrofuraniques et hydropyraniques à l'aide de l'anhydride acétique. 2^e Mémoire. Alcools et acides à noyau hydrofuranique..... 369

MARSCHALK (Ch.). Synthèse de dérivés aromatiques polynucléaires à structure linéaire. Dérivés de l'heptacène et de l'octacène..... 354



EMILE EDMOND BLAISE
(1872-1939)

NOTICE

SUR LA VIE ET LES TRAVAUX

DE

ÉMILE EDMOND BLAISE

(1872-1939)

Par M. Henry GAULT.

Emile [Edmond] BLAISE, professeur honoraire aux Facultés des Sciences de Nancy et de Paris, ancien professeur à l'École de physique et de chimie de la Ville de Paris, directeur scientifique de la Société des Usines chimiques Rhône-Poulenc, était né le 23 février 1872 à Montreuil-sous-Bois où son père était pharmacien.

Bachelier ès lettres et ès sciences en 1891, il décida tout naturellement, à l'issue de ses études secondaires, de se tourner vers la carrière paternelle. En 1891, il s'inscrit à l'École de Pharmacie de Paris où il suit, entre autres, les leçons de A. Béhal. Séduit par l'enseignement si brillant de ce Maître enthousiaste, il entre dans son laboratoire de l'hôpital Ricord après avoir soutenu avec succès, en 1892, les épreuves de l'Internat des hôpitaux. Il mène de front les études de pharmacie et, à la Faculté des Sciences de Paris, de mathématiques, de physique et de chimie. Licencié ès sciences physiques en 1893, il effectue ses premiers travaux de recherches en collaboration avec A. Béhal. Il devient ensuite l'élève de Friedel à la Sorbonne où il réunit en peu de temps les éléments nécessaires à sa thèse de doctorat ès sciences physiques qu'il soutient brillamment en 1899, un an après qu'il avait conquis le titre de pharmacien de 1^{re} classe.

La même année, à 29 ans, E. BLAISE est nommé Maître de Conférence de chimie à la Faculté des Sciences de Lille et en 1902, il est appelé à recueillir, comme Chargé de cours à l'Université de Nancy, la succession de L. Bouveault, nommé lui-même à la Sorbonne. Professeur adjoint en 1908, puis titulaire d'une chaire d'Université, il devient, en 1909, professeur de Chimie organique à la Faculté des Sciences de Nancy. Il ne conserve, d'ailleurs, ce poste qu'une année et, en 1910, en effet, il est appelé à Paris, à la mort de L. Bouveault, comme Maître de conférences de Chimie organique. Lorsque A. Haller prend sa retraite, en 1921, E. BLAISE qui lui avait succédé, dès 1912, dans ses enseignements à l'École de Physique et de Chimie de la Ville de Paris, est désigné par l'unanimité de ses collègues, pour occuper la chaire de Chimie organique. Pendant la guerre, il participe à de nombreuses

commissions, entre autres à celle des Expériences et Etudes chimiques. C'est à ce moment que remonte sa collaboration à la Société chimique des Usines du Rhône, collaboration qui devait devenir, de jour en jour, plus étroite et qui l'amena à exercer la direction scientifique de cette Société jusqu'à ce que la maladie insidieuse qui devait l'emporter ait eu raison de sa résistance physique, car sa résistance morale n'a jamais fléchi. En 1922, il avait dû, à la suite d'un accident pulmonaire, prendre un congé qui lui avait fait abandonner, pendant deux années consécutives, en même temps que son enseignement, la direction de son laboratoire de recherches. Il n'avait repris que partiellement ses fonctions universitaires et, en 1934, son état de santé l'avait amené à abandonner définitivement cette chaire de chimie organique à laquelle son nom restera attaché après ceux de Friedel et de Haller.

C'est en 1903, au retour de mon service militaire, que je devins, après mon camarade Marcilly, le préparateur de E. BLAISE à la Faculté des Sciences de Nancy. Je préparais son cours, ce qui n'exigeait pas un grand travail puisque les expériences étaient rares et je pouvais ainsi suivre cet enseignement si précis et si parfaitement ordonné dont tous ceux qui l'ont écouté ont gardé l'empreinte profonde. Je reçus bientôt de lui mon premier sujet de travail et grâce à ses conseils, par l'exemple de son travail silencieux, méthodique et continu, entraîné par son enthousiasme, enthousiasme dissimulé, certes, mais d'autant plus ardent peut-être qu'il était peu extériorisé, j'ai pu, en même temps que la demi-douzaine de jeunes chimistes, qui se pressaient, au vrai sens du mot, dans son laboratoire, venir rapidement au bout de ma thèse de doctorat.

Le nombre de ses élèves à Nancy augmentait d'année en année et je cite ici les noms de L. Marcilly, G. Guérin, A. Courtot, A. Luttringer, L. Houillon, P. Bagard, M. Maire, I. Herman, A. Koehler, E. Carrière, L. Picard, H. Wohlgemuth qui me succéda et le suivit à Paris. A la Sorbonne, sa réputation lui avait amené, en peu d'années, de nombreux collaborateurs, entre autres ; M^{lle} M. Montagne, E. Cornillot, J. Miliotis, M. Herzog, J. Décombe, H. Cerf, P. Fréon, etc.

L'originalité des conceptions de BLAISE, la rigueur de son expérimentation, le souci et l'élégance qu'il apportait à l'accomplissement du plus modeste de ses travaux de laboratoire caractérisent à la fois l'homme et le savant. Son esprit était clair et méthodique. Passionné pour la recherche scientifique, il savait l'orienter vers des chemins sûrs et ne pas l'en écarter. Doué d'une mémoire prodigieuse et d'une érudition peu commune qu'il devait, en partie, à sa formation initiale, il ne s'attaquait à un ensemble de problèmes chimiques qu'après avoir pesé toutes les chances qu'il avait de les résoudre. Son sens critique freinait les imaginations trop audacieuses sans cependant les tarir. Il fut, au vrai sens du mot, un chef d'école et tous ceux qui collaborèrent avec lui s'honorèrent d'avoir été ses disciples et lui gardent une fidèle reconnaissance. Certes, il était peu communicatif et le silence régnait

dans son laboratoire, mais sa réserve était faite surtout de discrétion, peut-être de timidité, et non pas d'indifférence, Il s'absorbait volontiers dans ses pensées parce que ses pensées étaient constamment tournées vers son travail et je ne sache pas, en effet, qu'il s'en soit jamais libéré, sauf, lorsqu'il habitait Nancy, pour s'en aller, de rares dimanches, reprendre le contact avec sa famille et avec ses amis ou, presque chaque semaine, excursionner dans les Vosges ou bien encore assister aux concerts du Conservatoire, car il était attiré non seulement vers la Science, mais aussi vers la Nature et vers l'Art.

E. BLAISE avait été l'objet, au cours de sa carrière féconde, d'un grand nombre de distinctions honorifiques que lui avaient justement valu le nombre et la qualité de ses travaux scientifiques.

Lauréat de l'Ecole de Pharmacie de Paris en 1893 (prix Buignet) et en 1895 (prix Maillet), des Hôpitaux de Paris en 1896 (médaille d'or), de la Société Chimique de France (prix Leblanc) en 1900, il avait reçu, en 1907, une portion du prix Jecker et en 1917, la totalité de ce prix.

Il avait été élu Président de la Société Chimique de France en 1921.

Nommé Chevalier de la Légion d'Honneur au titre militaire en 1920, il avait été ensuite promu Officier, au titre civil.

Il était membre de la Commission des substances explosives depuis 1919 et de la Commission des poudres de guerre depuis 1920.

E. BLAISE est décédé à Paris le 13 mai 1939. Le 16 mai, à Saint-Thomas d'Aquin, ses amis, ses collègues et ses élèves vinrent, nombreux, lui rendre un dernier hommage.

Sous le porche de l'église, le Doyen Ch. Maurain, au nom de la Faculté des Sciences de Paris, le Doyen M. Tiffeneau, au nom de la Société chimique de France et de ses amis personnels, M. Buisson, président du Conseil d'Administration de la Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, rappelèrent successivement, en termes émus, la vie simple et magnifiquement remplie de leur collègue.

Je tiens à reproduire ici la péroraison du discours éloquent prononcé par M. Tiffeneau :

« Maintenant que j'ai parlé de la carrière et de l'œuvre d'Edmond
« BLAISE, qu'il me soit permis de dire quelques mots de l'homme
« et de son caractère. Tel je l'ai entrevu en 1892, alors qu'il prési-
« dait avec une autorité ferme et qui déjà en imposait, la Section
« de pharmacie de l'Association Générale des Etudiants, tel il est
« resté toute sa vie : homme de devoir et de grand caractère et
« surtout homme d'action, au jugement toujours sûr, à la décision
« prompte et sachant montrer dans l'exécution une rare énergie ».

« Sous des dehors parfois sceptiques et quelquefois même
« déconcertants, mais n'excluant point un esprit constructif et
« même un certain altruisme, il cachait un tempérament vibrant,
« une foi ardente qu'il savait communiquer à ses amis ou à ses
« élèves.

« Dans cette vie si absorbée où malgré l'affection d'une sœur

« aînée, dont les enfants le chérissaient, BLAISE restait isolé. Il lui
 « aurait manqué les plus douces joies du cœur ainsi que le charme
 « et la paix du foyer s'il n'avait trouvé, dans la femme d'un de
 « ses camarades d'internat, mort prématurément, une agréable
 « compagne, dont le fils, après la mort de sa mère, entoura son
 « beau-père des soins les plus constants et les plus affectueux.

« Mon cher Edmond BLAISE, mon grand aîné et mon dévoué
 « camarade d'internat, la Société Chimique de France, en déléguant
 « l'un de ses Vice-Présidents qui compte parmi tes plus anciens
 « et fidèles amis, a tenu à ce que ce soit l'un de ceux qui ont tou-
 « jours été près de ton cœur qui, en ce jour, t'adresse en son nom
 « un touchant et suprême adieu. Que ton dernier sommeil soit
 « bercé par cette douce pensée que ton souvenir vivra dans la
 « mémoire des chimistes et que la Science à laquelle tu as consacré
 « toute ton existence restera éternellement l'idéal que poursuivront,
 « au sein de notre Société Chimique, aussi bien qu'au dehors, tous
 « ceux qui, brûlant comme toi de la flamme la plus ardente, s'ef-
 « forceront à ton exemple, d'en cultiver les divers domaines et qui
 « auront, comme toi, la foi la plus entière en ses destinées ».

Titres de E.-E. BLAISE,

Grades Universitaires.

- 1889. — Bachelier ès lettres. (Rhétorique.)
- 1890. — Bachelier ès lettres. (Philosophie.)
- 1891. — Bachelier ès sciences.
- 1893. — Licencié ès sciences physiques.
- 1898. — Pharmacien de 1^{re} classe.
- 1899. — Docteur ès sciences physiques.

Fonctions dans l'Enseignement.

- 1899. — Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Lille.
- 1901. — Chargé de cours à la Faculté des Sciences de Nancy.
- 1908. — Professeur adjoint à la Faculté des Sciences de Nancy.
- 1908. — Professeur (Chaire d'Université) à la Faculté de Nancy.
- 1909. — Professeur titulaire (Chaire d'Etat) à la Faculté de Nancy.
- 1910. — Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Paris.
- 1912. — Professeur à l'Ecole de Physique et de Chimie.
- 1920. — Professeur adjoint à la Faculté des Sciences de Paris.
- 1924. — Professeur à la Faculté des Sciences de Paris.

Distinctions Honorifiques.

- 1898. — Lauréat de l'Ecole de Pharmacie de Paris. (2^e prix Buignet).
- 1895. — Lauréat de l'Ecole de Pharmacie de Paris. (Prix Laillet.)
- 1896. — Lauréat des Hôpitaux de Paris. (Médaille d'or.)

1900. — Lauréat de la Société Chimique de France. (Prix Leblanc.)
 1907. — Lauréat de l'Académie des Sciences. (Portion du prix Jecker.)
 1917. — Lauréat de l'Académie des Sciences. (Prix Jecker.)
 1909. — Professeur honoraire de la Faculté des Sciences de Nancy.
 1902. — Officier d'Académie.
 1907. — Officier de l'Instruction Publique.
 1920. — Chevalier de la Légion d'honneur (au titre militaire).
 Officier de la Légion d'honneur.

Fonctions diverses.

Interne en pharmacie des Hôpitaux de Paris (1892-1897).
 Membre de la Commission des substances explosives (1919).
 Membre de la Commission des poudres de guerre (1920).
 Membre du Conseil de la Société chimique de France.
 Vice-Président de la Société chimique de France.
 Président de la Société chimique de France.

L'œuvre scientifique de E. BLAISE le classe parmi les Maîtres de la Chimie organique moderne. Les méthodes classiques de synthèse qu'il a instituées, ses études sur le mécanisme des réactions chimiques transmettront justement son nom aux générations de chimistes qui trouveront de précieux exemples dans ses travaux et aussi dans sa vie même de savant.

Ses travaux, travaux de Chimie organique, se classent presque exclusivement dans le domaine des séries acycliques et alicycliques.

Ses premières recherches ont trait au *camphre* dont il a vérifié la constitution en étudiant et en reproduisant synthétiquement quelques-uns de ses produits de dégradation.

Attiré ensuite, comme tant d'autres chimistes, par l'extraordinaire activité des *composés organomagnésiens mixtes* de Grignard, il apporte une contribution intéressante à l'étude du mécanisme de leur formation. Il s'efforce, en particulier, de préciser le rôle additif de l'éther dans la réaction qui leur donne naissance et de déterminer la constitution des dérivés oxonium correspondants.

L'utilisation même des dérivés organométalliques du magnésium au cours de divers travaux de synthèse, amènent E. BLAISE à se convaincre que leur extrême activité chimique constitue par elle-même un obstacle à la généralisation de leur emploi. Il recherche dès lors d'autres dérivés organométalliques qui, en présence de composés à fonctions complexes, puissent n'atteindre qu'une des fonctions en respectant les autres. Il trouve dans les *dérivés organozinciques mixtes* dont il donne une méthode de préparation simple, des réactifs dont l'action spécifique sur les divers groupements fonctionnels lui permettra d'atteindre le but qu'il s'était fixé. Ses travaux dans cette voie sont particulièrement féconds et le conduisent à de multiples synthèses dont il élargit d'ailleurs simultanément le champ en étendant ses recherches aux réactions de condensation en présence du *zinc* lui-même.

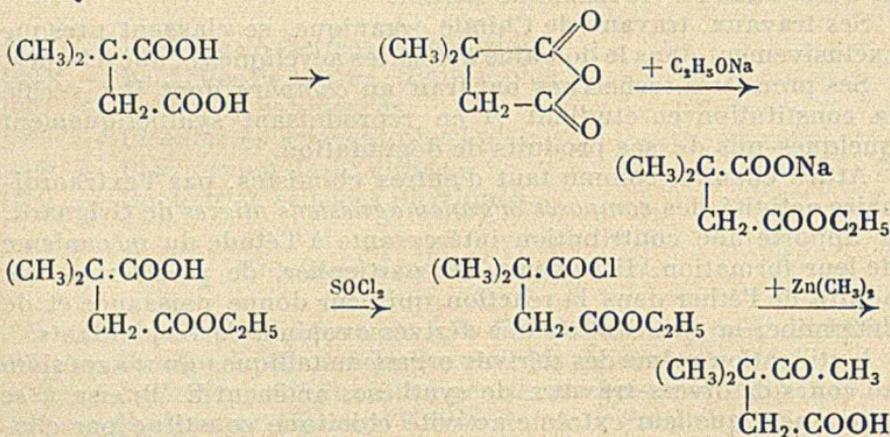
Un chapitre prépondérant de l'œuvre scientifique de E. BLAISE est relatif à l'étude de toute une série de composés à fonctions oxygénées simples ou complexes, aldéhydes, cétones et dicétones, cétones-alcools, acides-alcools, acides-aldéhydes, acides-cétones et dicétones ainsi que des réactions de cyclisation auxquelles certains d'entre eux donnent lieu.

Enfin, il consacre une part importante de ses recherches à des composés non saturés, cétones et acides éthylénique en particulier, qui lui permettent de mettre en évidence un grand nombre de phénomènes de transposition moléculaire dont il a fait une étude méthodique et très complète.

I. Recherches dans le groupe du camphre.

Parmi les produits de dégradation du camphre ou de ses dérivés, l'analyse chimique avait permis de déceler l'acide β,β -diméthyl-lévulique, le γ,γ -diméthylhexanoïque et l'acide α,α -diméthylglutarique. E. BLAISE s'est attaché à vérifier leur constitution réelle en effectuant la synthèse.

Pour les deux premiers, il a appliqué la méthode classique de création de la fonction cétone par action du zinc-méthyle sur les chlorures-esters de l'acide diméthylsuccinique et, respectivement, de l'acide diméthylglutarique dissymétriques, obtenus eux-mêmes à partir des monoesters correspondants par action du chlorure de thionyle :



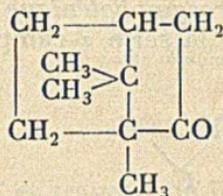
E. BLAISE note à ce sujet que l'action de l'éthylate de sodium sur les anhydrides des acides diméthylsuccinique et diméthylglutarique dissymétriques conduit bien aux monoesters dans lesquels la fonction acide la moins électro-négative, c'est-à-dire, celle qui est au voisinage du carbone le plus substitué est salifiée, tandis que l'autre fonction acide, la fonction acide fort, est seule estérifiée.

Pour l'acide α,α -diméthylglutarique, après divers échecs, E. BLAISE en réalise la synthèse à partir de l'acide α,α -diméthylglutaconique obtenu lui-même par diméthylation de l'ester glutaconique en présence d'éthylate de sodium. Cet acide dont la cons-

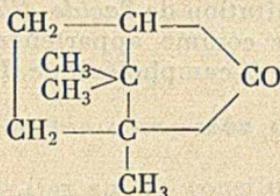
titution est établie par le fait que son oxydation permanganique fournit de l'acide diméthylmalonique et de l'acide oxalique, fixe l'acide iodhydrique et, par hydrogénation, à l'aide de zinc en milieu acide, du dérivé iodé formé, conduit à l'acide α , α -diméthylglutarique.

Ces trois acides se sont montrés identiques à ceux qui prennent naissance par dégradation du camphre et de ses dérivés et, de ce fait, le problème de constitution que s'était posé E. BLAISE, se trouvait résolu.

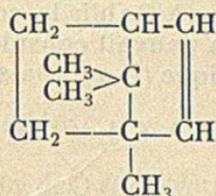
2. En collaboration avec G. Blanc, E. BLAISE s'est attaché, d'autre part, à fixer la structure du *camphène* pour lequel deux formules (I et II) étaient possibles en admettant que le camphène correspond — ou non — au camphre :



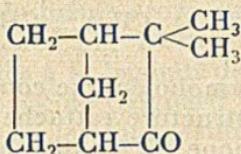
Camphre.



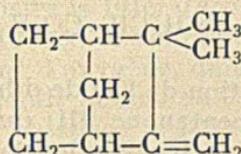
Camphénylone I.



Camphène I.

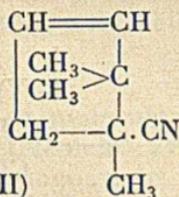


Camphénylone II.

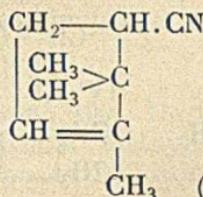


Camphène II.

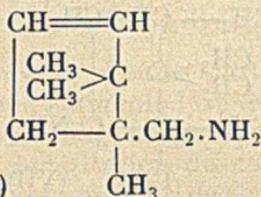
Le point de départ de cette étude est précisément la camphénylone (I ou II) dont l'oxime se déshydrate avec formation des deux nitriles camphocéniques (III et IV) lesquels, par hydrogénation, conduisent aux deux amines correspondantes (V et VI).



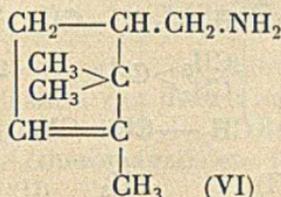
(III)



(IV)

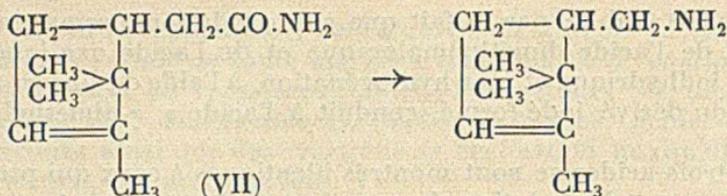


(V)



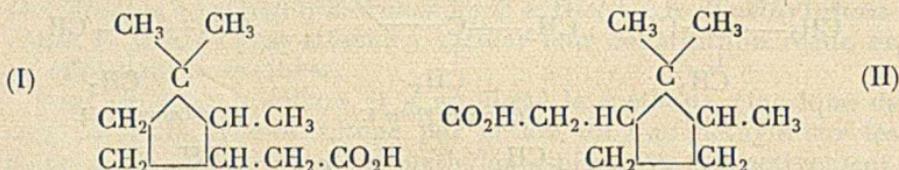
(VI)

L'amine VI devrait pouvoir être obtenue par action de l'hypobromite de sodium sur l'amide campholénique VII. Or cette amine est nettement différente des deux amines V et VI,



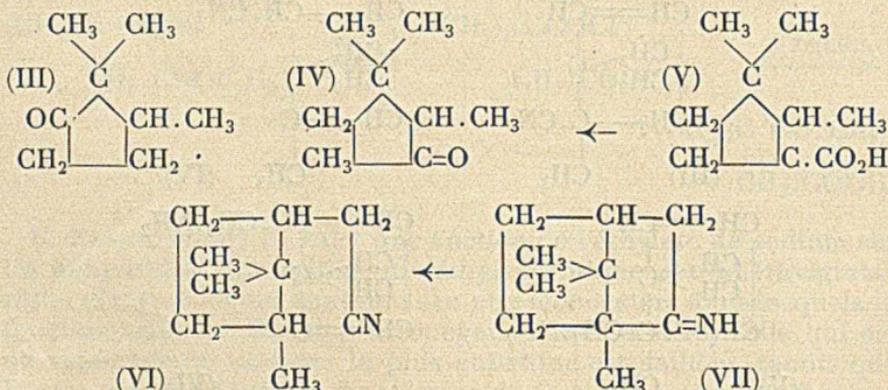
Il en résulte que la camphénylone doit répondre non pas à la formule de constitution I mais bien à la formule II, qui découle de celle attribuée par Wagner au camphène. E. Blaise et G. Blanc concluent donc que la formule de Wagner est la seule qui puisse être retenue pour le camphène.

3. Toujours en collaboration avec G. Blanc, E. BLAISE est parvenu à établir la constitution de l'*acide dihydrocampholéniq*ue que l'on pouvait considérer comme appartenant à la série α -campholéniq α ue (I) ou à la série β -campholéniq α ue (II).



Or l'oxydation de l'*acide dihydrocampholéniq*ue conduit à la triméthylcyclopentanone (III) que sa structure rattache à la série α , et non pas à la triméthylcyclopentanone (IV) obtenue à partir de l'*acide campholytiq*ue (V) et dont la constitution est rigoureusement établie.

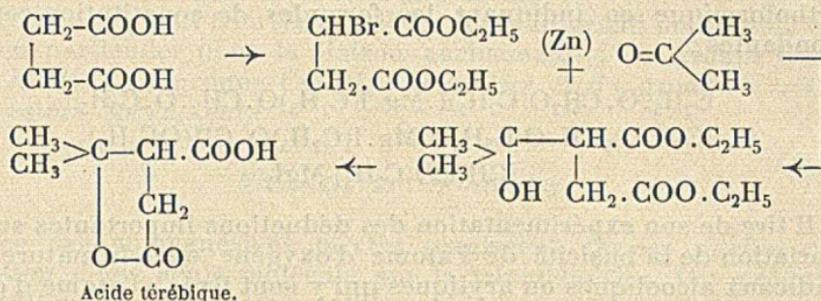
E. BLAISE et G. Blanc concluent donc que l'*acide dihydrocampholéniq*ue appartient à la série α et répond à la formule de constitution I. Son nitrile (VI) se forme à partir de la camphorimine (VII) sans transposition moléculaire.



4. Dans le même domaine, il faut encore citer les travaux de E. BLAISE en collaboration avec A. Behal sur l'*acide nitrocampholéniq*ue et aussi ses recherches sur la composition de l'essence de

camomille romaine qui lui permirent d'y reconnaître la présence de l'alcool isobutylique et, d'autre part, de l'acide angélique à l'exclusion de l'acide tiglique.

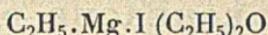
Enfin, au cours de cette dernière étude, E. BLAISE a pu réaliser la synthèse de l'acide térébique à partir de l'acétone et de l'acide succinique par l'intermédiaire de son dérivé monobromé :



II. Etude des composés oxonium.

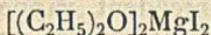
Les travaux de E. BLAISE sur la constitution des *éthérohalogénures d'alcoylmagnésium* tiennent une place importante parmi tous ceux du même ordre qu'enregistre la littérature chimique.

Il commence par mettre en évidence le rôle additif que joue l'éther, grâce à la basicité de l'atome d'oxygène, dans la formation des composés de Grignard. Le produit obtenu en traitant l'iodure d'éthyle par le magnésium en présence d'éther, répond à la constitution suivante :

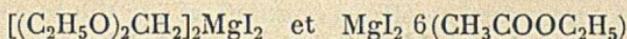


Il s'agit bien d'une véritable combinaison chimique dont la stabilité est remarquable puisque, pour éliminer l'éther, il faut la chauffer à 130°.

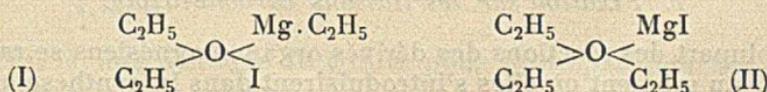
L'iodure de magnésium se comporte d'ailleurs, de la même manière et donne avec l'éther la combinaison d'addition :



qui ne perd sa molécule d'éther qu'à 190°. De même aussi, il se forme respectivement avec le formol diéthylique ou l'acétate d'éthyle et le magnésium, les composés d'addition suivants :

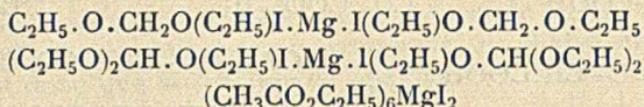


S'appuyant d'autre part, sur la réaction du chlorure de benzoyle avec l'éthéroidure de magnésium qui donne naissance à de l'iodure de magnésium et du benzoate d'éthyle, E. BLAISE adopte pour la constitution du complexe éthéromagnésien, la formule de Bayer (I) et non celle de Grignard (II).



On connaît le développement qu'a pris, depuis les travaux de E. Blaise, cette controverse scientifique.

E. BLAISE étudie, d'autre part le déplacement de l'éther en fonction des dimensions de la chaîne alcoylique, dans la combinaison étherée de l'iodure de magnésium d'abord. par d'autres oxydes d'alcoyles, puis par le formiate d'éthyle, l'acétate d'éthyle et l'ester orthoformique en indiquant les formules de constitution correspondantes :



Il tire de son expérimentation des déductions importantes sur la variation de la basicité de l'atome d'oxygène avec la nature des radicaux alcooliques ou aryliques qui y sont fixés : l'atome d'oxygène est d'autant plus basique que les alcoyles sont plus lourds ; si l'un des alcoyles est remplacé par un aryle, la basicité de l'atome d'oxygène diminue.

Il montre enfin que le magnésium n'est pas le seul métal qui puisse donner des combinaisons organoéthérées : l'iodure de zinc lui-même fournit avec l'oxyde d'éthyle un éthéroiodure cristallisé et avec les éthers-oxydes dissymétriques, des dérivés iodozinciques. Les uns et les autres réagissent avec le chlorure de benzoyle comme l'éthéroiodure d'éthylmagnésium, le radical le moins lourd, dans le cas des éthers-oxydes dissymétriques, passant à l'état d'iodure correspondant.

ETUDE ET RECHERCHE DE MÉTHODES DE SYNTHÈSE

L'introduction des dérivés organo-magnésiens mixtes de Grignard dans la synthèse organique remonte à 1905 et il n'est pas un laboratoire de recherches qui, dès cette époque, n'ait été attiré par l'extraordinaire fécondité de cette méthode de synthèse.

J'ai, dans le chapitre précédent, rappelé l'importante contribution de E. BLAISE à cette étude pour ce qui a trait à la constitution même de ces dérivés mixtes. Je résume dans ce qui suit ceux de ses travaux qui portent sur l'élargissement du domaine leur activité.

III. Emploi des dérivés organométalliques mixtes du magnésium en synthèse.

FIXATION SUR D'AUTRES LIAISONS QUE CELLES DU GROUPE CARBONYLE $> \text{C}=\text{O}$

1. Fixation sur les liaisons carbone-azote.

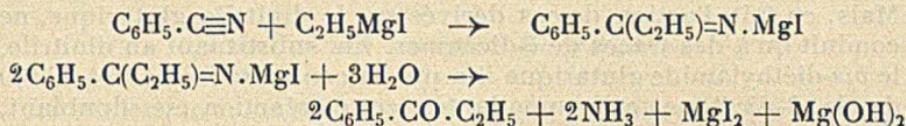
La plupart des réactions des dérivés organomagnésiens se ramenaient, au moment où elles s'introduisirent dans la synthèse orga-

nique, à la fixation initiale d'une molécule de ces dérivés sur la double liaison d'un groupe carbonyle CO. E. BLAISE a pensé que l'extrême additivité de ces dérivés devait s'exercer vis-à-vis non seulement de la double liaison carbone-oxygène, mais aussi d'autres liaisons multiples et plus généralement de toute liaison peu stable entre carbone et éléments divers.

Ses vues se sont trouvées vérifiées dans un grand nombre de cas et, en particulier pour la liaison carbone-azote du groupe $C \equiv N$ des nitriles, du groupe $CONH_2$ des amides et du groupe $N = CO$ des esters isocyaniques.

Fixation sur les nitriles.

Les organomagnésiens mixtes réagissent sur les nitriles par fixation d'une seule molécule sur la triple liaison. Les produits d'addition formés, parfois solides et bien cristallisés, s'hydrolysent facilement sous l'action des acides minéraux étendus en fournissant des cétones.

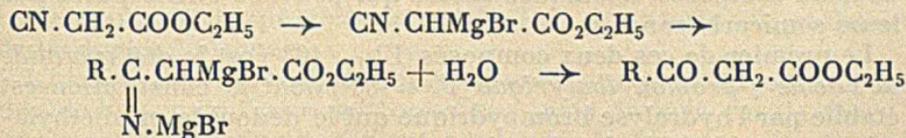


Cette réaction présente un grand caractère de généralité et s'applique aux nitriles cycliques et, en particulier aromatiques, aussi bien qu'aux nitriles acycliques. Toutefois, dans le cas des nitriles nucléaires substitués dans le noyau, le rendement en cétones mixtes est fonction de la nature et de la position du radical substituant par rapport au groupe CN.

Parmi les nitriles acycliques, le cyanogène et l'ester cyanacétique présentent évidemment un intérêt tout particulier.

E. BLAISE a montré que le cyanogène conduit, par action des dérivés organomagnésiens mixtes à des cétones symétriques à condition que la réaction s'effectue en présence d'un excès d'organomagnésien.

L'ester cyanacétique fixe une première molécule de dérivé organométallique avec formation du dérivé halogénomagnésien correspondant de l'ester, puis une deuxième molécule du dérivé organométallique réagit sur la fonction nitrile en respectant la fonction ester. Le composé obtenu, hydrolysé par les acides minéraux étendus, conduit aux esters acétylacétiques correspondants :



C'est là une méthode fort utile pour la préparation des esters acétylacétiques à l'état pur.

Le passage de la fonction nitrile à la fonction cétone par action des dérivés organomagnésiens mixtes présente un grand caractère de généralité et elle a pu, ainsi, être mise à profit par de très nombreux auteurs pour l'obtention de cétones appartenant aux séries les plus diverses. Je citerai, en particulier les travaux suivants :

M. Sommelet : préparation de *cétones-éthoxylées*.

M. Gauthier et M. Moureu : préparation de *cétones-alcools* α avec formation intermédiaire de *cétimines*.

Fixation sur les amides des diacides- δ -dicétones.

Le but initial de ce travail était la recherche d'un procédé de préparation des δ -dicétones dont l'obtention se heurte à une difficulté presque insurmontable due à la facilité avec laquelle ces composés se cyclisent, par déshydratation interne, en cyclohexénones.

E. BLAISE a tout d'abord cherché à les préparer en appliquant sa méthode générale de formation des cétones, c'est-à-dire par fixation des dérivés organomagnésiens mixtes sur les nitriles. Mais, en fait, l'action de ces dérivés sur le dinitrile glutarique, ne conduit qu'à des traces de δ -dicétones. En substituant au dinitrile, le *bis*-diéthylamide glutarique il a pu, au contraire isoler 25 à 30 0/0 de la δ -dicétone correspondante, cette réaction se doublant, d'ailleurs, d'une réaction anormale donnant lieu à un abondant dégagement gazeux.

Le *dipropionylpropane* (F. 58°; Eb₁₉: 124-125°) et le *dibutyrylpropane* (F. 55°; Eb₂₅: 150°) possèdent les propriétés générales des cétones et fournissent, par exemple, facilement les semicarbazones correspondantes. Elles sont cependant très peu stables et se cyclisent avec une extrême facilité en cyclohexénones sous l'action des alcalis dilués, dès la température ordinaire, ou de l'acide chlorhydrique 50 0/0 à la température du bain-marie.

L'ammoniac lui-même donne lieu à cette même cyclisation et non pas à une cyclisation pyridique comme dans le cas des composés δ -dicétoniques renfermant des groupes électronégatifs qui favorisent l'énolisation. Toutefois, la cyclisation pyridinique peut être réalisée sous l'influence d'un excès de chlorhydrate d'hydroxylamine (Voir p. 322).

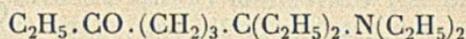
La réaction anormale que je viens de signaler a fait l'objet d'une étude systématique de E. BLAISE dont voici les résultats les plus importants.

Le résidu de la distillation du dipropionylpropane fournit, par rectification, une fraction Eb₁₄: 155-160° constituée par un mélange de deux composés cétoniques azotés qui peuvent être séparés par leurs semicarbazones.

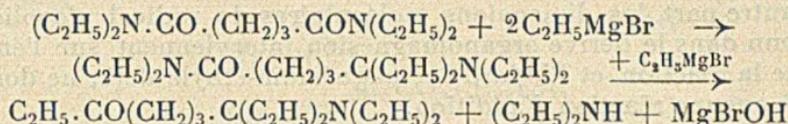
Le premier de ces deux composés (Eb₁₄: 163°) est le *diéthylamide de l'acide γ -propionylbutyrique* (F. 49-50°) dont la constitution est établie par l'hydrolyse bromhydrique qui le dédouble en diéthylamine et méthyldihydroresorcine résultant de la cyclisation de l'acide γ -propionylbutyrique intermédiairement formé (voir p. 289).

Le second de ces composés (Eb₁₇: 161°) dont la formule est

$C_{15}H_{31}NO$ renferme un atome d'azote *aminique* et non plus amidique et un oxygène cétonique. C'est une base tertiaire répondant à la constitution suivante :



Sa formation qui correspond à une transformation, dans le tétréthyldiamide glutarique, d'une fonction amide en fonction amine, sous l'action du dérivé organomagnésien, peut être expliquée par le mécanisme suivant :

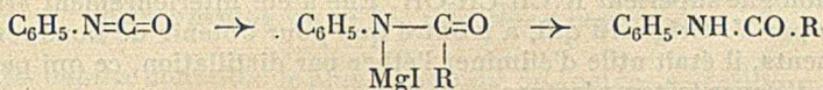


C'est une base faible dont la fonction amine peut être caractérisée par les réactions habituelles, entre autres par la formation du picrate correspondant (F. 106-107°).

Fixation sur les esters isocyaniques.

La remarque initiale de E. BLAISE sur l'additivité des dérivés organomagnésiens mixtes aux liaisons carbone-azote et en particulier aux nitriles, qui en constituent le premier exemple, s'étend aussi à la double liaison azote-carbone des *esters isocyaniques*.

C'est ainsi que l'isocyanate de phényle fixe facilement les dérivés organomagnésiens, les produits d'addition obtenus conduisant aux *anilides* correspondants, par hydrolyse sous l'action des acides minéraux étendus.

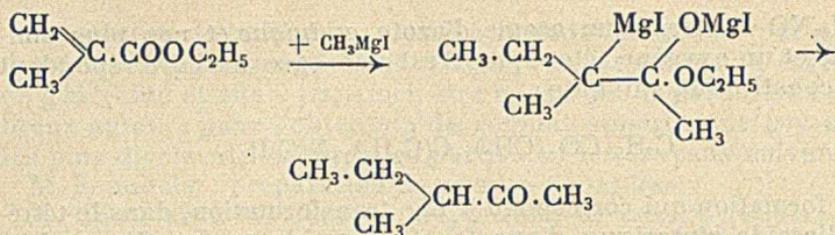


Les rendements obtenus sont quantitatifs. D'autre part, la réaction, appliquée aux *esters isosulfocyaniques*, engendre des *thioamides*.

2. Fixation sur la double liaison éthylénique.

Si tous les essais de fixation sur la double liaison des *hydrocarbures éthyléniques* sont restés négatifs, E. BLAISE a reconnu qu'au contraire, la fixation est effective sur les composés éthyléniques renfermant un groupe électronégatif à l'un des atomes de carbone de la double liaison.

L'iodure de magnésium-méthyle, par exemple, se fixe sur la double liaison de l'*ester méthacrylique*, mais dans ce cas, la fonction ester réagit simultanément avec une deuxième molécule du dérivé organomagnésien et il se forme, après décomposition par l'eau, une cétone saturée.



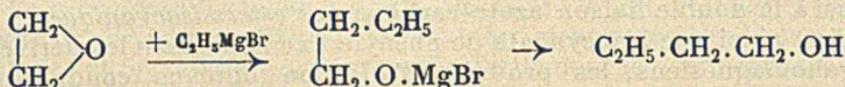
L'ester diméthylacrylique donne lieu, bien que beaucoup plus difficilement, à une réaction analogue.

D'autre part, les dimensions moléculaires du radical alcoolique contenu dans le dérivé organomagnésien interviennent sur l'énergie de la réaction et l'iodure de magnésium-éthyle déjà, ne donne lieu à aucune réaction d'addition.

3. Action sur les composés à chaîne hétérocyclique peu stable.

Par extension des réactions de fixation précédentes, E. BLAISE a été amené à penser que les dérivés organomagnésiens mixtes pouvaient réagir avec les composés à chaîne hétérocyclique peu stable, par fixation consécutive à l'ouverture du cycle.

Ses vues, dans ce cas encore, se sont trouvées vérifiées et il a pu ainsi obtenir de l'alcool butylique en faisant réagir le bromure de magnésium-éthyle sur l'oxyde d'éthylène :



Cette réaction permet de passer d'un alcool donné R.OH à son homologue supérieur R.CH₂CH₂OH. Elle a été ultérieurement étudiée par V. Grignard qui, a montré que pour obtenir de bons rendements, il était utile d'éliminer l'éther par distillation, ce qui permet d'élever la température.

4. Fixation sur la double liaison carbone-oxygène.

Parallèlement à ces importants travaux relatifs à des dérivés organomagnésiens mixtes sur les liaisons multiples entre carbone et azote, E. BLAISE a étudié leur fixation sur la double liaison carbone-oxygène d'un certain nombre de composés carbonylés et, en particulier, d'esters, soit éthyléniques, par exemple *ester β-éthoxycrotonique* soit à fonction complexe, par exemple *ester semiorthoxalique*.

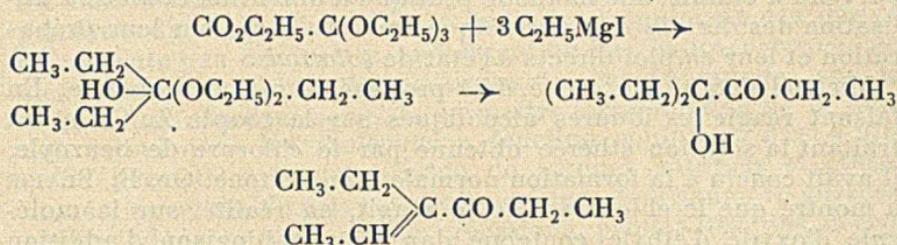
FIXATION SUR L'ESTER-ÉTHOXYCROTONIQUE ET SUR L'ESTER SEMIORTHOXALIQUE

Les dérivés organomagnésiens mixtes réagissent sur ces deux esters en conduisant, dans les deux cas, à des cétones éthyléniques,

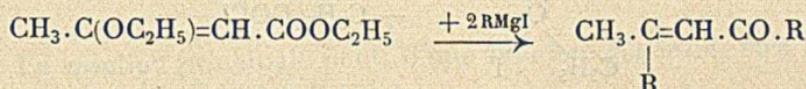
les rendements n'étant cependant satisfaisants que dans le premier cas.

Voici le mécanisme de ces deux réactions.

1. L'ester semiorthoxalique (1 mol.) traité par un dérivé organomagnésien (3 mol.) donne une cétone-alcool qui, par deshydratation fournit une *cétone-éthylénique* :



2. La fonction ester de l'ester β -éthoxycrotonique est transformée normalement en fonction cétone par action d'une première molécule du dérivé organomagnésien qui réagit, par une deuxième molécule, sur le groupe éthoxylé en le substituant par le groupe alcoyle lié au magnésium.



Il se forme, comme dans le cas précédent, une *cétone éthylénique*, mais avec un rendement très faible, de sorte que cette réaction ne saurait être utilisée comme un véritable mode de préparation.

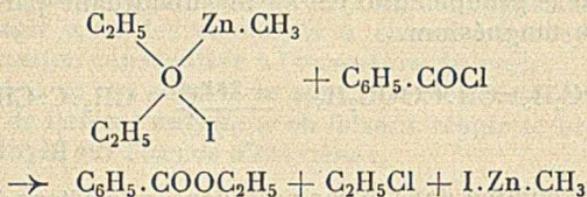
IV. Dérivés organométalliques mixtes du zinc leur emploi dans la synthèse organique.

Ce chapitre constitue le plus important de l'œuvre scientifique de E. BLAISE. L'ensemble des réactions auxquelles donnent lieu les *dérivés organozinciques mixtes* représente, en effet, une méthode synthétique dont les applications, peut-être moins étendues que celles des dérivés de Grignard, s'est cependant révélée féconde. S'il est vrai que les dérivés organométalliques mixtes du zinc ont une activité chimique inférieure à celle du magnésium, c'est précisément cette caractéristique qui, dans un grand nombre de cas, rend leur utilisation plus particulièrement avantageuse. L'un des inconvénients des dérivés organomagnésiens est, en effet, leur extraordinaire activité qui constitue, parfois, un obstacle à leur emploi en synthèse, et dans les cas, entre autres, où il serait nécessaire de ne les faire entrer en réaction qu'avec l'un seulement des groupements fonctionnels des composés complexes à l'exclusion des autres.

Cette différence d'activité entre les dérivés organométalliques du magnésium et du zinc relève du caractère spécifique des deux métaux. Elle se retrouve aussi bien dans les dérivés organomé-

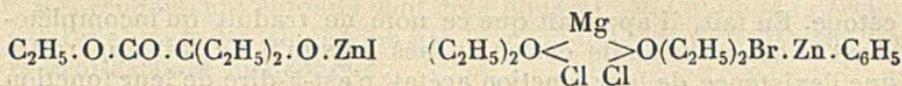
talliques vrais que dans les dérivés organo-métalliques mixtes. Mais les premiers sont d'une mise en œuvre difficile en raison de leur inflammabilité et pratiquement, pour le zinc, leur nombre se réduit à deux : le zinc-diméthyle $Zn(CH_3)_2$ et le zinc-diéthyle $Zn(C_2H_5)_2$. Ils ne constituent donc que des agents de synthèse exceptionnels et E. BLAISE a été ainsi amené à rechercher, et il est parvenu à établir, une méthode pratique d'obtention et aussi d'utilisation des dérivés organozinciques mixtes basée sur leur préparation et leur emploi directs à l'état de *solutions*.

Michaël s'était, à la vérité, déjà proposé ce même problème. En faisant réagir les iodures alcooliques sur le couple Zn/Cu et en traitant la solution étherée obtenue par le chlorure de benzoyle, il avait conclu à la formation normale d'une cétone. Or, E. BLAISE a montré que le chlorure d'acide réagit, en réalité, sur la molécule d'oxyde d'éthyle contenue dans la combinaison d'addition instable qu'elle donne avec le dérivé organozincique. Il ne se forme que des traces de cétone, c'est-à-dire que le dérivé organozincique se retrouve inaltéré à la fin de la réaction et ne joue qu'un rôle catalytique :



L'oxyde d'éthyle étant ainsi impropre à la formation des dérivés organozinciques mixtes à l'état dissous, E. BLAISE a recherché d'autres milieux plus favorables et l'ester acétique, parmi ceux qu'il a successivement examinés, lui a donné les meilleurs résultats. L'emploi de l'acétate d'éthyle est d'autant plus intéressant que de très petites quantités suffisent à amorcer et à entretenir la réaction en présence d'un solvant inerte, p. ex. du toluène. On peut ainsi préparer, avec une très grande facilité, des solutions toluéniques des dérivés organozinciques qui peuvent être mises en réaction avec les composés les plus divers. La méthode présente un grand caractère de généralité en ce sens qu'elle est applicable à tous les iodures *alcooliques* primaires et secondaires. Pour ce qui a trait aux dérivés organozinciques *arylés* mixtes, on peut les préparer par double décomposition entre le dérivé magnésien correspondant et le chlorure de zinc en distillant continuellement l'éther au bain-marie.

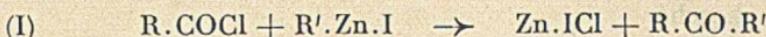
La composition chimique des dérivés organozinciques mixtes préparés par cette méthode a été vérifiée analytiquement par E. BLAISE, non pas sur ces dérivés eux-mêmes, inaccessibles à l'analyse, mais sur les dérivés d'addition qu'ils sont susceptibles de fournir. C'est ainsi que l'iodure de zinc-éthyle avec l'oxalate d'éthyle d'une part, l'éthérobromure de magnésium-phényle avec le chlorure de zinc d'autre part, donnent des produits d'addition répondant, respectivement, à la composition suivante :



L'activité des dérivés organozinciques mixtes est du même ordre que celle des dérivés vrais, c'est-à-dire des zinc-dialcoyles : elle est donc sensiblement moindre que celle des dérivés mixtes correspondants du magnésium. Il suit de là que l'emploi de ces dérivés ne présente pas d'intérêt pour l'obtention des hydrocarbures, des alcools et des acides. Au contraire, ils ont l'avantage, sur les dérivés organomagnésiens, de permettre l'introduction de la fonction cétone dans les molécules à fonction complexe, c'est-à-dire, qu'ils permettent la préparation de cétones saturées et éthyléniques, de cétoles, de céto- et dicéto-acides, etc. J'énumère successivement dans ce qui suit les réactions principales des dérivés organozinciques mixtes qui ont permis à E. BLAISE de préparer des séries de composés cétoniques complexes jusqu'alors inaccessibles ou difficilement accessibles.

ACTION DES DÉRIVÉS ORGANOZINCQUES MIXTES SUR LES CHLORURES D'ACIDES.

La réaction principale peut, d'une manière générale, être représentée par le schéma suivant :



Elle est donc génératrice de la *fonction cétone* et, par application d'une technique spéciale, de la *fonction aldéhyde*.

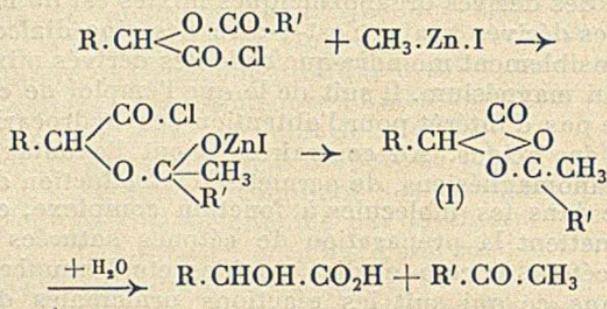
Cependant, dans certains cas, p. ex. avec les chlorures des diacides, la réaction est plus complexe. C'est ainsi qu'avec le chlorure d'éthoxalyle (voir plus loin), la fonction chlorure d'acide passe à l'état de fonction alcool tertiaire. Il en est de même d'autres chlorures d'acides possédant sur l'atome de carbone en α un groupement fonctionnel électro-négatif tel que le chlore. Le chlorure de succinyle (voir page 294) réagit sous sa forme dissymétrique et conduit à des lactones. Certains chlorures d'acides enfin ne peuvent être isolés ou, comme le chlorure de formyle qui conduirait à des aldéhydes, ne sont pas susceptibles d'existence. E. BLAISE a résolu ces difficultés diverses en introduisant la technique suivante qui donne les meilleurs résultats.

Cyclo-acétals mixtes.

Lorsque l'on fait agir un dérivé organozincique mixte sur le chlorure d'un acide α -acidoxylé, la réaction porte non pas sur la fonction chlorure d'acide mais sur la fonction ester.

Il se forme ainsi des composés cycliques auxquels E. BLAISE a donné le nom de *cycloacétals mixtes* (I) parce qu'on peut les considérer comme des esters-éthers cycliques d'une fonction hydrate de

cétone. En fait, il apparaît que ce nom ne traduit qu'incomplètement la constitution de ces composés puisqu'il ne fait apparaître que l'existence de leur fonction acétal, c'est-à-dire de leur fonction éther-oxyde :

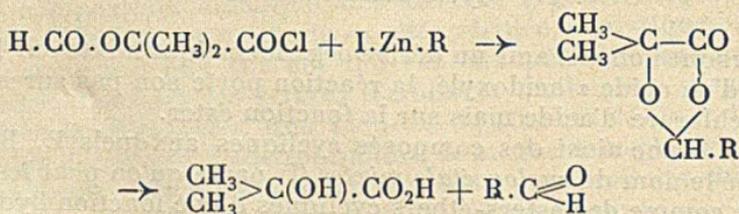


Les cycloacétals se dédoublent par hydrolyse en mettant en liberté à côté de l' α -hydroxyacide correspondant au chlorure d'acide acidoxylé, la cétone mixte qui, théoriquement, devrait se former par action du chlorure d'acide R.CO.Cl sur l'iode organozincique. Si donc la réaction d'un chlorure d'acide R.CO.Cl est anormale, on étherifiera à l'aide de ce chlorure, un hydroxyacide courant, p. ex. l'acide α -hydroxyisobutyrique : l'acide acidoxylé ainsi obtenu sera transformé en chlorure d'acide qui, par action du dérivé organozincique, donnera naissance au cycloacétal mixte correspondant. L'hydrolyse de ce cycloacétal conduira au composé cétonique cherché.

Création de la fonction aldéhyde.

Si dans la réaction générale (I) (page 285), on substitue l'hydrogène au radical R, le terme final est un aldéhyde.

Mais le chlorure de formyle, H.COCl, n'est pas susceptible d'existence et la méthode ne peut être applicable que si l'on recourt à la technique indirecte, basée sur la formation intermédiaire des cycloacétals mixtes que je viens de décrire dans le paragraphe précédent. On prépare donc l'ester formique d'un α -hydroxyacide, p. ex. de l'acide α -hydroxybutyrique, que l'on transforme en chlorure-ester par action de SOCl_2 . Ce chlorure, traité par un dérivé organozincique, donne le cycloacétal correspondant dont le dédoublement hydrolytique, par action d'une solution aqueuse d'acide oxalique à 6 0/0, conduit à l'aldéhyde cherché :



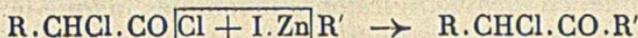
Les rendements obtenus sont très bons et cette méthode permet ainsi d'obtenir des aldéhydes par fixation du groupe CHO sur un radical carboné quelconque.

*Création des fonctions cétone,
éther-oxyde, alcool tertiaire et lactone.*

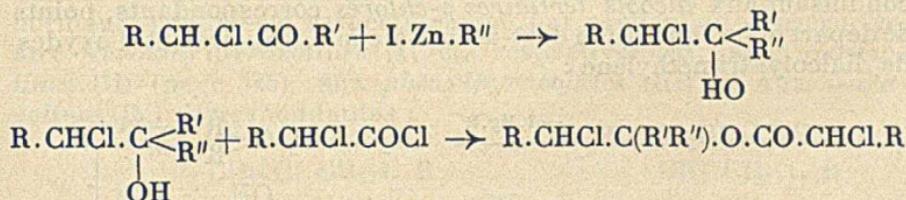
E. BLAISE a appliqué la méthode de synthèse organozincique à l'obtention des composés oxygénés les plus divers et, en particulier, de cétones à fonction complexe. Je résume dans ce qui suit les plus importants de ses travaux.

*Condensation des dérivés organozinciques avec
les chlorures d'acides α -chlorés.*

La réaction ne s'arrête pas à la formation de la cétone chlorée correspondante :



Elle conduit à l'ester de l'alcool tertiaire chloré résultant de l'action normale de l'organozincique sur la fonction cétone :



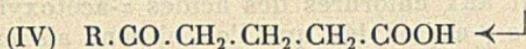
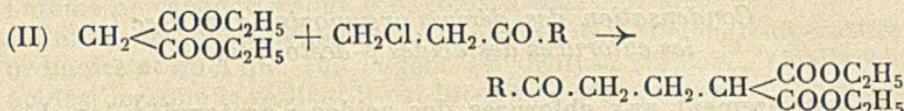
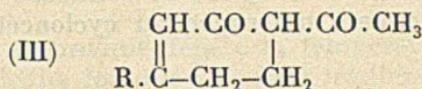
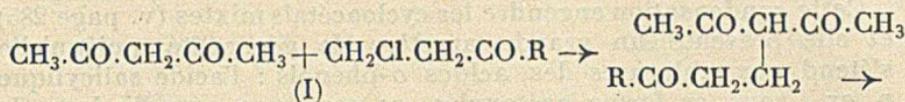
Il est cependant possible, en condensant les dérivés organozinciques avec les chlorures d'acides α -chlorés, d'obtenir les cétones chlorées en passant par l'intermédiaire des cycloacétals.

E. BLAISE a appliqué cette technique à l'obtention des cétones chlorées $CH_2.Cl.CO.R'$, $R.CHCl.CO.R'$, $CHCl_2.CO.R'$, $CCl_3.CO.R'$ en faisant réagir respectivement les chlorures d'acides $CH_2Cl.COCl$, $R.CHCl.COCl$, $CHCl_2.COCl$, $CCl_3.COCl$ sur un acide-alcool tel que l'acide α -hydroxyisobutyrique, puis en transformant les acides acidoxylés obtenus en chlorures d'acides qui, traités par le dérivé organozincique, conduisent aux cycloacétals mixtes correspondants et finalement aux cétones chlorées correspondantes.

Au total, cette méthode permet donc de préparer des cétones chlorées de constitution parfaitement déterminée qui ne sont obtenues que très difficilement à l'état pur par action directe du chlore sur les cétones correspondantes, ce procédé conduisant généralement, en effet, à des mélanges complexes.

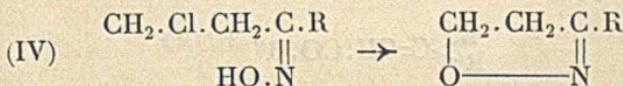
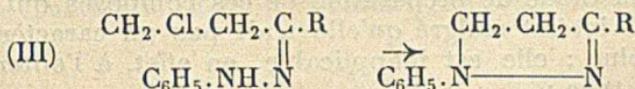
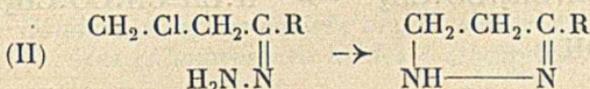
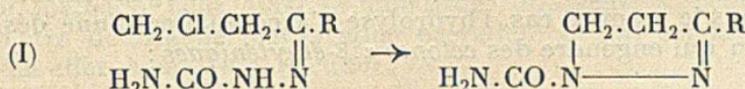
E. BLAISE a pu ainsi assigner leurs caractéristiques physiques exactes aux deux trichloracétone: $CCl_3.CO.CH_3$ (I) et $CHCl_2.CO.CH_2Cl$ (II). La première de ces deux cétones, obtenue synthétiquement par action de l'iodure de zinc-méthyle sur le chlorure d'acide

cyclohexénone- Δ_2 -ones-1 (III) et des acides γ -acidylbutyriques (IV) dont les esters se cyclisent aisément en dihydrorésorcines substituées (page 318) :



Enfin les amines réagissent avec une extrême facilité sur les cétones β -chloréthylées en substituant le chlore par les radicaux aminés correspondants :

C'est ainsi que les arylamines engendrent des *Py-4 alcoylquinoléines* tandis que la semicarbazide, l'hydrazine, la phénylhydrazine et l'hydroxylamine, tout en donnant les dérivés aminés normaux, conduisent respectivement, par cyclisation consécutive, aux *carbamylypyrazolines* (I) et, respectivement, aux *pyrazolines* (II) (page 325), aux *phénylpyrazolines* (III) et aux *isoxazolines* (IV) correspondantes :



Condensation des dérivés organozinciques avec les chlorures d'acides γ -chlorés.

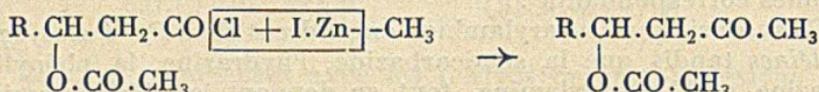
Les dérivés organozinciques réagissent aussi normalement avec les chlorures d'acides γ -chlorés en donnant naissance à des cétones γ -halogénées. Cette condensation qui forme un véritable mode de préparation de ces chlorocétones a été étudiée et développée par H. Wohlgemuth.

*Condensation des dérivés organozinciques avec
les chlorures des acides α -acétoxylés*

Cette condensation engendre les cycloacétals mixtes (v. page 285) et elle présente un grand caractère de généralité puisqu'elle s'étend aux chlorures des acides *o*-phénols : l'acide salicylique p. ex., sous sa forme acétoxylée, se condense avec l'iodure de zinc-méthyle en donnant naissance au cycloacétal mixte correspondant.

*Condensation des dérivés organozinciques avec
les chlorures des acides β -acétoxylés.*

Contrairement aux chlorures des acides α -acétoxylés, les chlorures des acides β -acétoxylés que l'on obtient aisément à partir des acéthoxyacides correspondants, réagissent normalement avec les dérivés organozinciques mixtes en conduisant aux *esters acétiques des β -hydroxycétones* correspondantes :

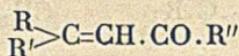


Si ces esters acétiques se forment, dans tous les cas, avec de bons rendements, leur hydrolyse donne lieu à des réactions différentes suivant que l'atome de carbone en α par rapport à la fonction cétone supporte, ou non, un atome d'hydrogène libre.

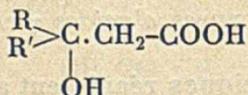
Dans le premier cas, l'hydrolyse s'accompagne d'une déshydratation qui engendre des *cétones α . β -éthyléniques* :



C'est là une méthode de préparation de ces composés qui présente un grand intérêt malgré qu'elle n'ait pas un caractère de généralité absolue : elle est inapplicable, en effet, à l'obtention des cétones du type :



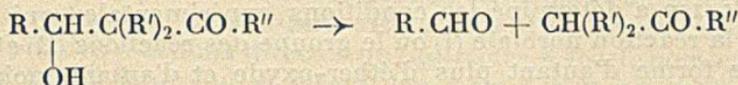
le point de départ étant, dans ce cas, un acide alcool β à fonction alcool tertiaire :



dont il est impossible de préparer l'ester acétique.

Dans le deuxième cas, c'est-à-dire, lorsque les deux atomes d'hydrogène de l'atome de carbone voisin de la fonction cétone sont

substitués par des radicaux acycliques, la *cétone-alcool* β , c'est-à-dire le *cétol*, peut être directement isolée si l'hydrolyse est faite à froid. A chaud, au contraire, il se produit un *dédoublément* inattendu du *cétol* en *aldéhyde* et *cétone saturée* :

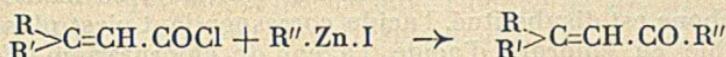


Cette scission se produit déjà à la température ordinaire sous l'influence des alcalis lorsque les deux radicaux substituants de l'atome de carbone α sont tous deux aromatiques.

Enfin la réaction de *dédoublément* est totale, dès la température ordinaire et quel que soit l'agent d'hydrolyse employé, alcalis ou acides, lorsque le radical R est lui-même aromatique.

Condensation des dérivés organozinciques avec les chlorures d'acides éthyléniques.

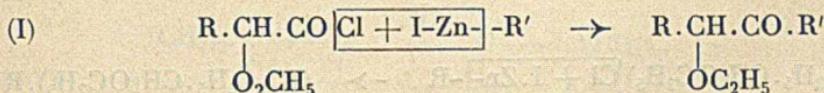
Les dérivés organozinciques réagissent normalement avec les chlorures des acides α , β -éthyléniques dont l'atome de carbone α par rapport à la fonction *cétone* ne supporte pas d'atomes d'hydrogène libre : il se forme, dans ce cas, les *cétones éthyléniques* α , β correspondantes :



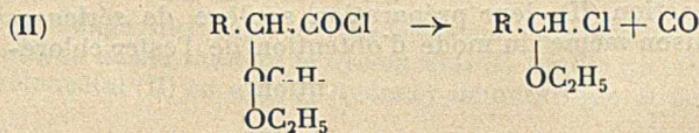
Cette méthode peut ainsi se substituer utilement à celle qui vient d'être décrite au paragraphe précédent et qui est inapplicable, en effet, à ce cas particulier.

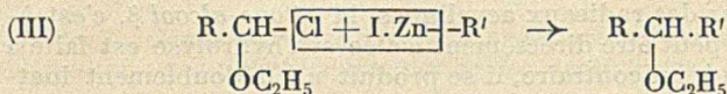
Condensation des dérivés organozinciques avec les chlorures des acides α -éthoxylés.

La réaction normale (I) s'établit conformément au schéma suivant :



mais, d'une façon générale, il tend à se produire une suite d'autres réactions parallèles : le dérivé organozincique agissant comme catalyseur, *dédouble* plus ou moins complètement le chlorure d'acide en oxyde de carbone et éther-oxyde chloré (II) qui réagit lui-même avec le dérivé organozincique en conduisant (III) à un *éther-oxyde dissymétrique* :



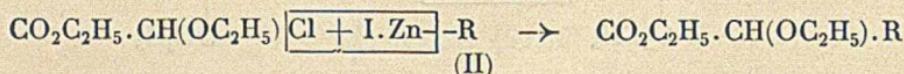
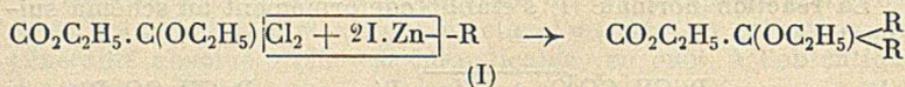


E. BLAISE a déterminé les conditions expérimentales qui favorisent la réaction normale (I) ou le groupe des réactions (II) et (III). « Il se forme d'autant plus d'éther-oxyde et d'autant moins de composé cétonique que la température est plus élevée. En outre, dans les mêmes conditions opératoires, le rendement en éther-oxyde tend à croître à mesure que le radical du dérivé organozincique devient plus lourd. C'est ainsi qu'avec l'iodure de zinc-heptyle, il est impossible d'isoler une quantité appréciable de composé cétonique. Si, cependant, le radical organométallique est un aryle, la cétone α -alcoylée est seule isolable. »

D'autre part, la variation du radical fixé à l'oxygène dans le chlorure, modifie très notablement les résultats. Lorsque le poids de ce radical augmente, le rendement en cétone-éther-oxyde s'élève et cette dernière prend seule naissance si le radical est un aryle.

Enfin, le degré de substitution de l'atome de carbone en α par rapport au groupement chlorure d'acide, exerce aussi une influence manifeste sur la marche de la réaction. S'il est monosubstitué par un alcoyle, on obtient un excellent rendement en éther et il ne se forme plus de composé cétonique. Si, d'ailleurs, ce même atome de carbone est disubstitué, l'acide correspondant n'est plus transformable en chlorure d'acide, l'agent de chloruration, p. ex. le chlorure de thionyle, provoquant la destruction de la fonction en acide avec dégagement d'oxyde de carbone (voir plus loin).

E. BLAISE a complété cette étude en élaborant une méthode de préparation des *acides α -éthoxylés* basée sur la condensation des dérivés organozinciques avec l'ester dichloroglycolique (I), obtenu aisément par action du pentachlorure de phosphore sur l'ester oxalique, ou bien avec l'ester chloréthoxyacétique (II), produit de transposition spontanée du chlorure d'acide diéthoxyacétique :



Malheureusement les esters acides éthoxydialcoylacétiques qui se forment par la réaction (I) sont peu stables et ne peuvent être transformés en chlorures d'acides correspondants par action du chlorure de thionyle (voir ci-dessus).

Quant aux acides éthoxy-monoalcoylacétiques qui prennent naissance par la réaction (II), leur préparation soulève de sérieuses difficultés en raison même du mode d'obtention de l'ester chloréthoxyacétique.

Condensation des dérivés organozinciques avec les chlorures des diacides.

Les dérivés organozinciques mixtes se condensent avec les chlorures des diacides, c'est-à-dire dichlorures d'acides et chlorures esters, par des réactions directes ou indirectes selon le nombre des atomes de carbone qui séparent les deux fonctions acides, en engendrant diverses séries de composés à fonction oxygénée, hydroxyacides sous forme de lactones, cétoacides et dicétones dont E. BLAISE a fait une étude méthodique et détaillée.

1. DICHLORURES DES DIACIDES.

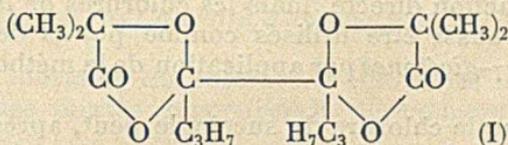
Chlorure d'oxalyle.

E. BLAISE a appliqué à l'obtention d'une α -dicéto et d'une α -cétoaldéhyde sa méthode indirecte aux cycloacétals, en prenant comme point de départ le chlorure d'oxalyle.

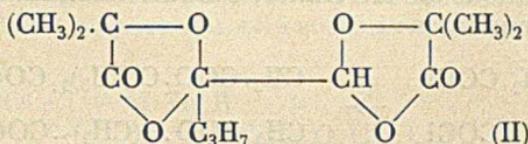
Le chlorure d'oxalyle est condensé par double estérification avec un acide-alcool α par exemple, l'acide α -hydroxy-isobutyrique.

Le diester oxalique ainsi obtenu est transformé par action du chlorure de thionyle en dichlorure d'acide qui, condensé avec un dérivé organozincique mixte, par exemple l'iodure de zinc-propyle, donne naissance au cycloacétal correspondant.

Or, à côté du bis-cycloacétal mixte du *dibutyryle* (I), résultant de l'action normale de deux molécules d'iodure de zinc-propyle sur le dichlorure d'acide.



la réaction donne simultanément naissance au bis-cycloacétal mixte du *propylglyoxal* (II)



dont la formation est due à l'action hydrogénante du dérivé organozincique. L'un des carbonyles oxalique d'une molécule de dichlorure d'acide est, en effet, hydrogéné en fonction alcool secondaire qui réagit directement avec la fonction chlorure d'acide voisine.

Le mélange des deux cycloacétals est inséparable. Toutefois, l'alcoololyse laisse inaltéré le cycloacétal (I) tandis qu'elle dédouble le cycloacétal (II) en ester α -hydroxy-isobutyrique et acétal dimé-

thylique du propylglyoxal. Cet acétal, hydrolysé par l'acide sulfurique donne finalement naissance au propylglyoxal.

Le propylglyoxal est un liquide jaune vert, $E_{b_{16}}$: 36° , émettant des vapeurs vertes. Il est doué d'une odeur pénétrante et piquante.

Ses solutions aqueuses concentrées sont jaunes; ses solutions diluées sont, au contraire, incolores, tandis que leurs extraits étherés sont eux-mêmes jaune-vert. On est conduit à penser qu'en solution aqueuse diluée, le propylglyoxal est, en réalité, à l'état d'hydrate incolore.

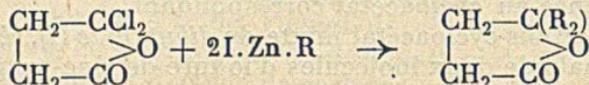
Le propylglyoxal, chauffé en tube scellé, se polymérise et se transforme en un liquide visqueux.

Il s'oxyde rapidement à l'air et possède, d'autre part, les propriétés des aldéhydes: c'est ainsi qu'il réduit le nitrate d'argent ammoniacal.

L'hydrolyse du cycloacétal (I) conduit au dibutyryle ($E_{b_{14}}$: $61^\circ,5$) qui possède les propriétés générales des α -dicétones et, entre autres, fournit une dioxime (F. $181-182^\circ$) et une disemicarbazone (F. $> 250^\circ$).

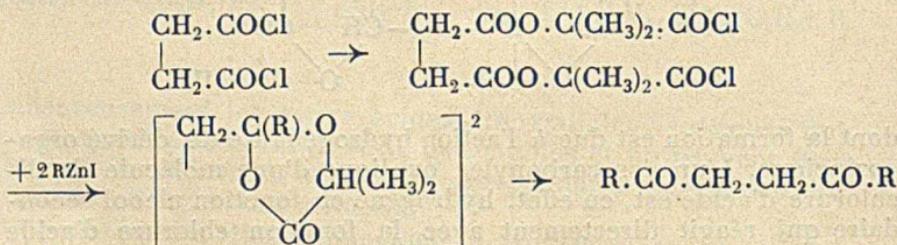
Dichlorures des acides des séries succinique et glutarique.

Les premiers, et en particulier le chlorure de succinyle réagissant sous leur forme dissymétrique, conduisent à des dialcoyl- γ -lactones:



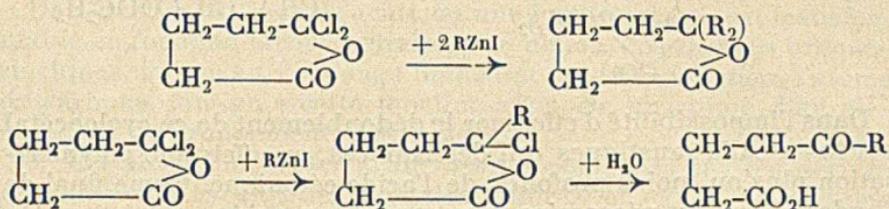
C'est là la réaction directe, mais les chlorures de la série succinique peuvent aussi être utilisés comme points de départ pour l'obtention des γ -dicétones par application de la méthode aux cycloacétals mixtes.

C'est ainsi que le chlorure de succinyle peut, après transformation, sous sa forme symétrique, en ester succinyl-bishydroxyisobutyrique par condensation avec l'acide α -hydroxybutyrique, donner facilement naissance au bicycloacétal mixte qui, par alcoololyse suivant la méthode de A. Haller, conduit finalement aux γ -dicétones correspondantes:



Les propriétés chimiques de ces γ -dicétones et, en particulier, les réactions de cyclisation qu'elles donnent avec l'hydroxylamine et les hydrazines seront étudiées plus loin (pages 321).

Avec les dichlorures de la série glutarique qui réagissent eux aussi sous leur forme dissymétrique, par exemple avec le *chlorure de glutaryle*, il se forme simultanément une *dialcoyl- δ -lactone* et un *acide δ -cétonique*, un seul atome de chlore, dans ce dernier cas, prenant part à la réaction :



Dichlorures des diacides homologues supérieurs.

Les dichlorures des diacides de formule générale $\text{COCl} \cdot (\text{CH}_2)_n \cdot \text{COCl}$ où n est compris entre 4 et 6, se condensent aisément avec les dérivés organozinciques avec formation de ε , δ et η -dicétones.

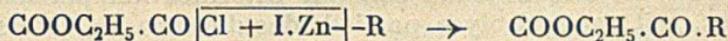


L'intérêt de ces dicétones réside surtout dans les réactions de cyclisation auxquelles elles donnent lieu et qui seront décrites ultérieurement (page 322).

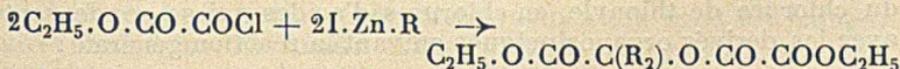
2. CHLORURES-ESTERS DES DIACIDES.

a) Chlorure d'éthoxalyle.

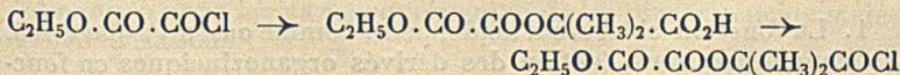
La réaction normale du chlorure d'éthoxalyle avec les dérivés organozinciques mixtes engendrerait directement des acides α -cétoniques :



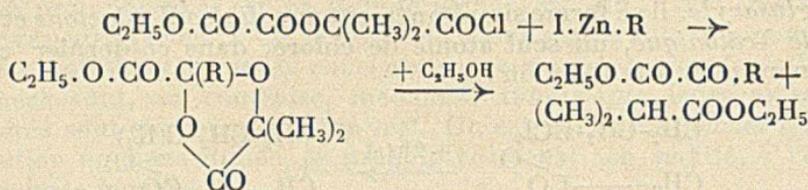
En fait, elle est plus complexe et deux molécules de dérivé organozincique entrant en réaction, elle conduit à des *alcools tertiaires éthoxylés*.



Il est cependant possible d'obvier à cette difficulté en recourant à la méthode indirecte par les cycloacétals mixtes (p. 285). On prépare l'acide éthoxalyl-hydroxy-isobutyrique en faisant réagir le chlorure d'éthoxalyle sur l'acide α -hydroxy-isobutyrique puis, par action du chlorure de thionyle, le chlorure d'acide correspondant (R^t 90 0/0).



Il suffit alors de condenser ce chlorure avec un dérivé organozincique pour obtenir le cycloacétal mixte (R¹ 92 0/0) :



Dans l'impossibilité d'effectuer le dédoublement de ce cycloacétal par les alcalis caustiques qui déterminent, en effet, une polymérisation plus ou moins profonde de l'acide cétonique, terme final de l'hydrolyse, il est nécessaire de recourir aux acides minéraux. On chauffe le cycloacétal au B.-M. avec de l'alcool renfermant 5 0/0 d'acide chlorhydrique gazeux dissous. Il se forme de l'ester hydroxyisobutyrique et l'ester de l'acide cétonique correspondant, facilement séparables par distillation fractionnée.

L'acide cétonique lui-même peut finalement être obtenu, avec d'excellents rendements, par hydrolyse de son ester, non pas avec les alcalis caustiques, mais par action d'une solution d'acide oxalique à 5 0/0 à l'ébullition.

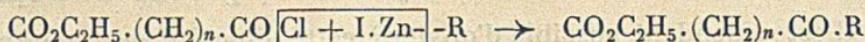
L'ensemble de ces réactions constitue une méthode générale de préparation des α -cétoacides.

Il est à noter que l'alcoolyse du cycloacétal donne toujours naissance à une petite quantité de l'acétal correspondant à l'acide α -cétonique, acétal que l'on peut d'ailleurs obtenir directement par action de l'ester orthoformique sur l' α -cétoacide.

b) Chlorures-esters des diacides homologues supérieurs.

Les monoesters des acides succinique et glutarique se préparent aisément par action de l'éthylate de sodium sur les anhydrides correspondants. Les monoesters des diacides homologues supérieurs peuvent être obtenus soit par estérification partielle des diacides, soit par hydrolyse partielle des diesters. Ils sont solides et peuvent être purifiés par recristallisation dans le mélange éther-éther de pétrole. A partir du diacide 1,5, ils sont distillables sans décomposition sous pression réduite (15 mm.).

Ces esters-acides sont très facilement transformés, par action du chlorure de thionyle, en chlorures d'acides qui se condensent avec les dérivés organozinciques suivant la réaction générale :



Il se forme ainsi avec des rendements variant de 80 à 95 0/0 des acides γ , δ , ϵ , ζ ou η -cétoniques.

Actions anormales des dérivés organozinciques mixtes.

1. La fonction chlorure d'acide, peut, comme on l'a vu page 285, se transformer sous l'action des dérivés organozinciques en fonc-

tion alcool tertiaire et non plus en fonction cétone. Cette réaction est assez rare et peut, de ce fait, être considérée comme anormale.

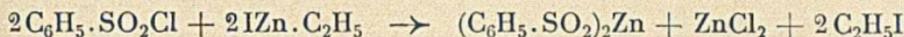
Il en est de même aussi, parfois, de la fonction ester (p. 295) qui peut entrer en réaction avec les dérivés organozinciques avec production d'alcools tertiaires.

E. BLAISE a tiré de ces faits expérimentaux la règle suivante :

Une fonction chlorure d'acide ou une fonction ester est transformable en fonction alcool tertiaire, par action des dérivés organozinciques, lorsqu'au voisinage immédiat de cette fonction, l'atome de carbone contigu à cette fonction supporte un atome d'un élément, ou un groupement, électronégatif.

2. Certains chlorures d'acides sont décomposés par les dérivés organozinciques en éthers-oxydes chlorés et oxyde de carbone (p. 291).

3. Les dérivés organozinciques exercent parfois une action réductrice et c'est la réaction principale que l'on enregistre lorsqu'on les fait réagir sur des chlorures d'acides sulfoniques, par exemple sur le chlorure d'acide benzène-sulfonique :



Il ne se forme qu'une très petite quantité de sulfone et la majeure partie du chlorure se retrouve, en fin de réaction, à l'état de benzène-sulfinate de zinc.

V. Condensations en présence de zinc,

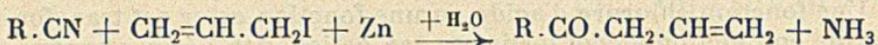
Quelle que soit la facilité avec laquelle se préparent les dérivés organozinciques mixtes en milieu toluénique, en présence d'une petite quantité d'ester acétique, leur emploi peut être encore facilité dans certains cas et, plus spécialement, lorsqu'il s'agit de les faire entrer en réaction avec des composés oxygénés particulièrement actifs, tels que les aldéhydes, les cétones et les nitriles.

On peut alors, en effet, se contenter de faire réagir non pas le dérivé organozincique, mais bien ses composants c'est-à-dire l'halogénure alcoolique et le zinc. A la vérité, cette technique avait été déjà décrite par Reformatsky qui avait étendu aux esters des acides α -halogénés les réactions effectuées jusqu'alors avec les halogénures d'alcoyles. E. BLAISE est parvenu à faciliter et à accélérer notablement ces condensations en substituant aux esters chlorés et au zinc en grenaille, les esters bromés et le zinc en mince planure et en opérant, d'autre part, au sein d'un solvant inerte, tel que le toluène. Dans ces conditions opératoires, la méthode devient réellement pratique et elle a permis à E. BLAISE de préparer, entre autres, des cétones allylées, des esters β -cétoniques et des acides-alcools de la série hydracrylique.

Je résume dans les paragraphes suivants les plus importantes de ces condensations.

1. CONDENSATION DES NITRILES AVEC L'IODURE D'ALLYLE EN PRÉSENCE DE ZINC.

Cette réaction est une extension de l'action des dérivés organo-métalliques sur la fonction nitrile (p. 279) :

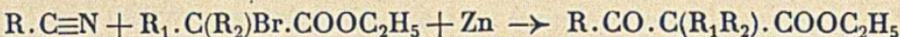
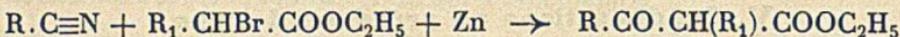


En opérant en milieu benzénique dans des conditions expérimentales convenables, on obtient directement les *alcoyl-allylcétones* à l'état pur. Ce sont des liquides mobiles à odeur piquante et dont la propriété la plus remarquable est de s'isomériser avec une extrême facilité en *cétones éthyléniques* α , β .

De ce fait, il devient impossible de mettre en évidence l'existence d'un groupe CH_2 *acide* dans la molécule de ces alcoyl-allylcétones, par analogie avec les propriétés du groupe CH_2 compris entre la fonction éthylénique et la fonction acide de l'ester glutaconique, qui apparaît, lui, comme nettement acide.

2. CONDENSATION DES NITRILES AVEC LES ESTERS DES α -BROMOACIDES ACYCLIQUES.

En présence de zinc, la condensation s'effectue avec formation d'esters β -cétoniques :



C'est là une méthode très générale de préparation des esters β -cétoniques puisque dans les deux réactions précédentes, on peut faire varier à volonté les radicaux R, R_1 et R_2 .

L'ester bromacétique fait cependant exception — et l'on ne peut obtenir par conséquent, les esters β -cétoniques de la forme $R.CO.CH_2.COOC_2H_5$ — aussi bien, d'autre part, que les nitriles arylés dont le groupement CN est directement fixé sur le noyau, toute substitution en *ortho* s'opposant à la condensation.

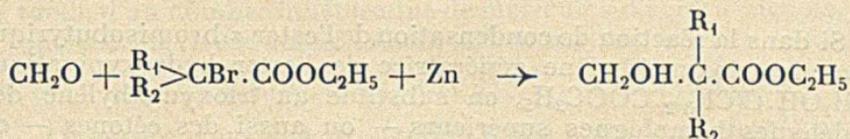
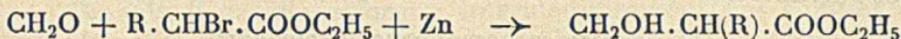
Cette méthode permet non seulement de préparer des esters β -cétoniques de constitution variée, mais aussi les *cétones* résultant du dédoublement de ces esters. Il est à noter que le dédoublement cétonique des esters à haut poids moléculaire ne s'effectue plus sous l'influence des acides minéraux à l'ébullition et qu'il faut recourir, dans ce cas, à l'action des alcalis en solution aqueuse à 30 0/0.

E. BLAISE a fait une étude détaillée de ces esters β -cétoniques et a noté, entre autres particularités, que les esters alcoylés en α ont d'autant moins de tendance à s'énoliser que le radical R du groupe acidyle est plus lourd : c'est ainsi que certains de ces esters ne donnent plus de coloration avec le perchlorure de fer.

3. CONDENSATION DES ALDÉHYDES AVEC LES ESTERS DES α -BROMO-ACIDES ACYCLIQUES.

a) *Formaldéhyde (Trioxyméthylène).*

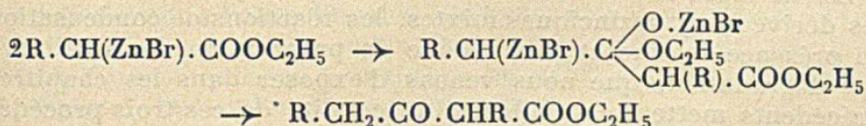
Esters α -bromés.—De nombreux aldéhydes avaient été déjà condensés avec les esters des acides acycliques α -bromés suivant la méthode de Reformatsky mais cette condensation n'avait pas été étendue à l'aldéhyde formique en raison des difficultés qui s'opposent à son emploi sous sa forme monomère. E. BLAISE a montré que le *trioxyméthylène* se prête à cette réaction qui permet ainsi d'obtenir aisément les β -hydroxyacides (*acides hydracryliques*, monosubstitués ou disubstitués en α).



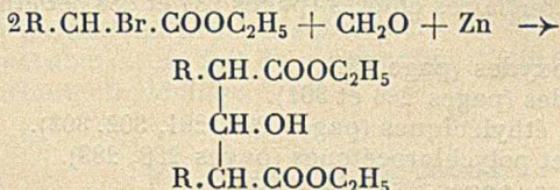
L'ester bromacétique lui-même donne naissance à l'ester hydracrylique si l'on prend soin d'opérer dans des conditions expérimentales bien définies.

Dans certains cas, la réaction principale se double de réactions secondaires. Deux d'entre elles méritent une mention spéciale : celle qui conduit à des *esters β -cétoniques* et celle qui engendre des *acides alcoyl- β -hydroxyglutariques*.

La première résulte de la condensation de deux molécules du dérivé organozincique de l'ester bromé :



La deuxième correspond à l'élimination d'une molécule de bromure de zinc entre deux molécules de l'ester bromé, les deux valences du carbone α ainsi libérées saturant la double liaison carbonyle d'une molécule de formaldéhyde :



Les esters hydracryliques sont, d'une manière générale, saponifiables.

Toutefois, l'ester hydracrylique lui-même, premier terme de la

série, est d'une extraordinaire instabilité et la saponification, de quelque manière qu'on l'effectue, s'accompagne toujours d'une déshydratation presque intégrale,

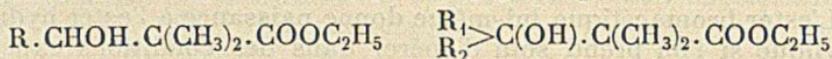
Les acides hydracryliques sont liquides ou solides, mais ils ne peuvent être distillés sans décomposition, même sous pression réduite.

Les esters α -alcoylhydracryliques se déshydratent aisément en conduisant aux esters des *acides α -alcoylacryliques* correspondants (voir page 303).

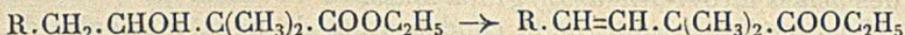
Les esters dialcoyl- α - α -hydracryliques, eux, présentent un grand intérêt en raison de la facilité avec laquelle la fonction alcool primaire peut être oxydée en fonction aldéhyde avec formation d'*esters-aldéhydes β* . Cette réaction sera plus spécialement étudiée page 309 et suivantes.

b) *Aldéhydes homologues supérieurs.*

Si dans la réaction de condensation de l'ester α -bromisobutyrique avec le trioxyméthylène génératrice de l'ester hydroxypivalique $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, on substitue au trioxyméthylène des aldéhydes homologues supérieurs — ou aussi des cétones — on obtient des *esters β -mono* ou *β - β -dialcoylpivaliques* :



La déshydratation de ces esters par l'anhydride phosphorique conduit à des *esters*, et, par saponification, à des *acides éthyléniques- β - γ* , pour lesquels on ne connaissait que des modes de formation difficiles à mettre en œuvre :



Les diverses réactions de condensation auxquelles donnent lieu les dérivés organozinciques mixtes, les réactions de condensation en présence de zinc et la méthode de préparation des aldéhydes par dégradation, que nous venons d'exposer dans les chapitres précédents mettent en évidence la fécondité de ces trois procédés de synthèse.

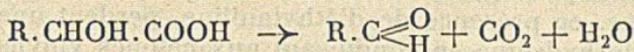
Il n'est pas inutile, comme conclusion, d'énumérer dans un tableau récapitulatif les différentes fonctions simples et complexes que l'application de ces deux méthodes a permis à E. BLAISE de créer par voie de synthèse.

1. Alcools tertiaires chlorés (pages 287 et 288) et éthoxylés (page 295.)
2. Ethers-oxydes (page 291).
3. Aldéhydes (pages 286 et 301).
4. Cétones éthyléniques (pages 290, 291, 302, 303).
5. Mono- et polychlorocétones (pages 288, 289).
6. Dicétones (pages 293, 294, 295).
7. Acides éthyléniques (pages 300, 303, 304).
8. Cétones-alcools (pages 290, 291).
9. Acides-alcools (page 299) et acides éthoxylés (page 292).
10. Acides-cétones (pages 296, 298, 299).

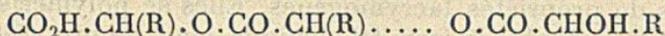
MÉTHODE DE PRÉPARATION DES ALDÉHYDES PAR DÉGRADATION
MÉTHODIQUE DES ACIDES.

Des travaux antérieurs sur la stabilité des acides alcools α à fonction alcool secondaire avaient déjà montré que, sous l'action des acides minéraux à chaud, des oxydants ou même de la chaleur, ces acides se décomposent avec formation d'aldéhydes.

E. BLAISE a repris cette étude et a établi que les acides-alcools α à fonction alcool secondaire, perdent une molécule d'oxyde de carbone en donnant naissance par déshydratation simultanée, aux *aldéhydes* correspondants :



En fait, il paraît se former intermédiairement des composés à haut poids moléculaire résultant de l'estérification partielle mutuelle d'un nombre indéterminé de molécules d'acides-alcools, auxquels E. BLAISE a donné le nom d'*hémipoly lactides* :



On observe aussi la production d'une petite quantité de lacetids mais qui, en raison de leur stabilité à la chaleur, ne participent que pour une faible part à la formation de l'aldéhyde.

Pour que la décomposition de l'acide-alcool ait lieu, il est nécessaire que la fonction acide soit libre. Au contraire, l'estérification préalable de la fonction alcool favorise la production de l'aldéhyde, le rendement (60 à 65 0/0) étant supérieur, dans ce cas, à celui que fournit l'acide-alcool libre.

E. BLAISE a constaté que cette méthode présentait un grand caractère de généralité en l'utilisant, dans la série des α -hydroxyacides, du terme en C_6 au terme en C_{13} . Elle s'applique plus particulièrement à l'obtention des aldéhydes à chaîne normale en C_{2n+1} , la matière première pouvant être, en effet, un acide gras naturel quelconque que l'on transforme en acide-alcool α par l'intermédiaire de l' α -bromoacide correspondant.

Cette réaction constitue une méthode de dégradation particulièrement simple qui permet de passer d'un acide en C_{2n} à son homologue immédiatement inférieur, l'aldéhyde formé en C_{2n-1} pouvant être aisément transformée en acide correspondant par simple oxydation.

Pour les acides-alcools α à chaîne ramifiée, et spécialement pour les acides portant un groupe substituant en β , le rendement en aldéhyde est abaissé du fait de la formation d'une quantité notable d'hydrocarbure éthylénique.

VI. Etude de fonctions,

Dans ce chapitre, nous rappelons ou résumons les recherches de E. BLAISE qui ont trait à quelques fonctions chimiques acycliques dont il a été amené à faire une étude détaillée.

I. CÉTONES ÉTHYLÉNIQUES.

1. Cétones éthyléniques-2,3 (α, β). Vinyl-cétones.

La condensation du chlorure d'acryle avec les dérivés organo-zinciques mixtes ne conduisant pas au résultat cherché, ainsi que l'avait déjà montré M. Moureu, E. BLAISE a trouvé dans les cétones β -chloréthylées dont la préparation a été précédemment décrite (page 288), une matière première particulièrement avantageuse pour la préparation des cétones vinylées.

Les cétones β -chloréthylées, distillées, dans des conditions bien déterminées, en présence de diéthylaniline, perdent une molécule d'acide chlorhydrique en conduisant aux cétones vinylées correspondantes :

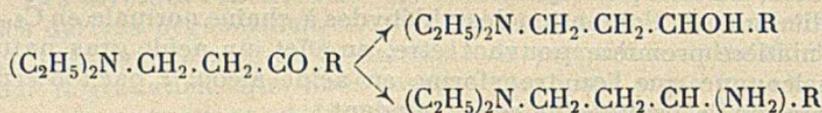


Les cétones vinylées sont des liquides incolores, à odeur piquante et douées de propriétés lacrymogènes. Elles se polymérisent facilement et leur double liaison éthylénique jouit de propriétés additives particulièrement remarquables.

Elles fixent, entre autres, quantitativement et dès la température ordinaire, les amines secondaires telles que la diéthylamine et la pipéridine :

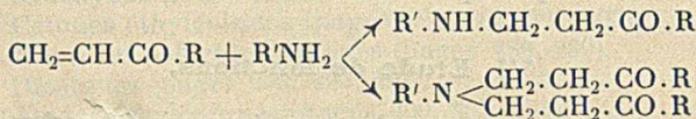


et c'est là une méthode de préparation véritable des β -amino-cétones. Ces dernières s'hydrogènent aisément en β -amino-alcools et d'autre part, la réduction de leurs oximes conduit aux triméthylène-diamines :



Il est à noter d'ailleurs que les β -aminocétones sont instables vis-à-vis des alcalis qui les dédoublent en amines et cétones vinylées.

Avec les amines primaires, la réaction est beaucoup plus complexe du fait que la fonction cétone entre elle-même en jeu. Cependant, en présence d'acide formique, la réaction d'addition est normale et l'on obtient simultanément deux aminocétones, l'une secondaire et l'autre tertiaire :

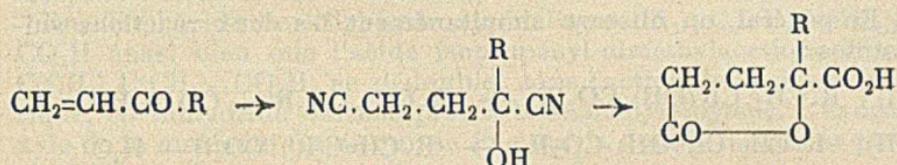


Les arylamines primaires elles-mêmes, malgré leur faible basicité, se fixent sur la double liaison des cétones vinylées et cette réac-

tion a permis à E. BLAISE d'éclaircir le mécanisme de la formation des bases quinoléiques suivant les procédés de Skraup et de Doebner et Miller (voir page 324).

Les cétones vinylées se combinent à l'hydrazine et aux mono-arylhydrazines à la fois par leur fonction cétone et par leur double liaison. Il se forme des *alcoyl-3-pyrazolines* et des *alcoyl-3 aryl-1 pyrazolines* (voir page 325).

Les cétones vinylées réagissent également avec l'acide cyanhydrique par leur double liaison éthylénique et par leur fonction cétone. On peut d'ailleurs, en se plaçant dans des conditions expérimentales convenables, fixer une seule molécule d'acide cyanhydrique sur la double liaison ou faire entrer simultanément en réaction les deux fonctions. Dans le premier cas, on obtient des *nitriles d'acides γ -cétoniques*; dans le deuxième cas, il se forme les *dinitriles d'acides alcoyl-butyrrolactone-carboxyliques*:



2. Cétones éthyléniques-3,4 (β, γ). *Allyl-cétones.*

Ces cétones s'obtiennent par condensation de l'iodure d'allyle avec les nitriles en présence de zinc et ce mode de préparation a été déjà décrit (page 297).

II. ACIDES ÉTHYLÉNIQUES.

1. *Acides éthyléniques-2,3 (α, β).*

E. BLAISE a appliqué, pour l'obtention de ces acides, la méthode générale de déshydratation des acides-alcools.

Il a utilisé comme points de départ soit les acides-alcools β (acides hydracryliques) soit des acides-alcools α (acides lactiques).

Dans le premier cas, la déshydratation des esters α -alcoyl-hydracryliques par l'anhydride phosphorique conduit aux esters des *acides α -alcoylacryliques* correspondants (page 300):



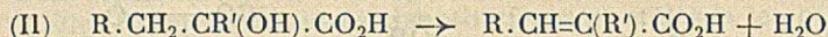
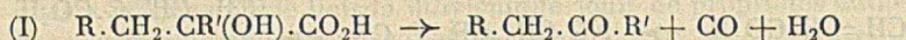
Ces acides peu connus avant ces recherches, sont liquides et facilement polymérisables, leur tendance à la polymérisation diminuant d'ailleurs, à mesure que le poids moléculaire augmente. Ils fixent aisément le brome et les hydracides; cependant, le radical substituant rend plus difficile ou entrave complètement l'addition de certains groupements à la double liaison éthylénique. C'est

ainsi que l'ammoniac, l'hydrazine, l'hydroxylamine, etc... ne donnent lieu à aucune réaction de fixation.

L'une des propriétés les plus intéressantes des acides α -alcoyl-acryliques est la facilité avec laquelle la double liaison migre dans la chaîne carbonée : elle sera étudiée en détails au chapitre .

Dans le deuxième cas, E. BLAISE est parvenu, par déshydratation d'acides-alcools à fonction alcoolique tertiaire, sous l'action de la chaleur, à isoler les acides α,β -éthyléniques correspondants *sous leur forme instable*. Un grand nombre de ces acides peuvent théoriquement exister, en effet, sous deux formes stéréo-isomères géométriques, *cis* et *cis-trans*. Dans les cas où les deux formes sont connues, on constate que l'une est stable et l'autre instable, c'est-à-dire aisément transformable en la première. Or, jusqu'aux recherches de E. BLAISE, les formes instables n'avaient jamais été rencontrées qu'à l'état naturel, les méthodes de préparation synthétiques conduisant, au contraire, exclusivement aux formes stables.

En général, on observe simultanément les deux réactions suivantes :



La réaction de dédoublement (I) perd très rapidement de son importance à mesure que le poids moléculaire de l'acide-alcool augmente, de telle sorte que le produit principal est un acide éthylénique α,β . Il est à noter qu'il se forme aussi parfois de petites quantités de lactides, stables à chaud, dont la formation à partir d'acides-alcools tertiaires n'avait pas été signalée jusqu'alors.

E. BLAISE est parvenu par cette méthode à réaliser, entre autres, la synthèse de l'*acide angélique* $CH_3.CH=C(CH_3).CO_2H$.

Voici les conclusions principales de cette étude. La stabilité des isomères instables vis-à-vis de la chaleur croît avec le poids moléculaire. Cependant, tous les isomères instables sont transformés en isomères stables par action des hydracides et du trichlorure de phosphore. Les points d'ébullition de deux isomères, très notablement différents pour les termes inférieurs de la série, se rapprochent pour les termes élevés.

Enfin, les points de fusion des anilides et des β -naphtylamides, dérivés qui permettent une facile caractérisation, sont plus élevés pour les isomères instables que pour les isomères stables.

Enfin, lorsque les dimensions moléculaires des groupes substituants augmentent, il peut se produire une migration de la double liaison dans la chaîne carbonée qui engendre, à côté de l'acide α,β -éthylénique, une petite quantité de l'acide β,γ -éthylénique et de la lactone correspondante.

2. Acides éthyléniques-3,4 (β,γ).

La méthode de préparation de ces acides établie par E. BLAISE a été décrite page 300. Elle lui a permis d'en faire une étude méthodique que j'expose brièvement dans ce qui suit.

a) *Formation de lactones.*

Les acides éthyléniques- β, γ peuvent être transformés en lactones par une double réaction d'hydratation et d'estérification que Fittig considérait comme très générale. Or, à ce point de vue, les acides éthyléniques- β, γ se classent en trois groupes :

α) Les acides du type $R.CH=CH.C(CH_3)_2.CO_2H$ donnent facilement naissance aux γ -lactones correspondantes sous l'action des acides minéraux étendus.

β) Les acides du type $CH_2=C(R).C(CH_3)_2.CO_2H$ perdent, dans les mêmes conditions, de l'anhydride carbonique avec formation d'un hydrocarbure éthylénique :



Cette réaction repose vraisemblablement sur la formation intermédiaire de l'acide-alcool β correspondant à l'acide éthylénique.

En effet, l'acide diméthyl-hydroxypivalique $(CH_3)_2.C(OH).C(CH_3)_2.CO_2H$ aussi bien que l'acide isopropényl-diméthylacétique $CH_2=C(CH_3).C(CH_3)_2.CO_2H$, se dédouble, sous l'action de l'acide sulfurique, en anhydride carbonique et tétraméthyléthylène. L'hydroxyle de la molécule d'eau qui se fixe sur la double liaison se porterait donc, dans ce cas, à l'atome de carbone β et non γ .

γ) Enfin, les acides du type $Ar.CH_2.CH=CH.C(CH_3)_2.CO_2H$ sont très stables vis-à-vis de l'acide sulfurique à 50 0/0 et ne donnent pas de lactones.

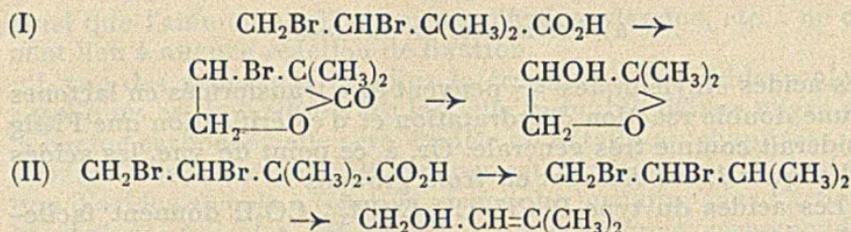
La réaction de Fittig n'est donc pas générale et la formation de lactones à partir des acides éthyléniques- β, γ est d'autant moins caractéristique que ces acides peuvent eux-mêmes prendre naissance par migration de la double liaison dans la chaîne des acides éthyléniques α, β (voir page 328).

b) *Fixation des hydracides.*

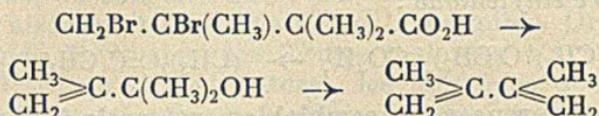
Les acides de la forme $CH_2=C(R).C(CH_3)_2.CO_2H$ fixent facilement l'acide bromhydrique, mais l'atome de brome se fixe, contrairement à la règle considérée comme générale, en position β et non γ . Cette anomalie semble devoir être attribuée au fait que l'atome de carbone β est plus substitué que l'atome de carbone γ : elle disparaît, en effet, c'est-à-dire que l'atome de brome s'introduit en γ , dans le cas où l'atome de carbone γ est lui-même substitué.

Les dibromures obtenus dans ces conditions jouissent de propriétés intéressantes :

ν) Les dibromures du type $R.CHBr.CHBr.C(CH_3)_2.CO_2H$ donnent lieu, sous l'action des carbonates alcalins, à une double réaction. Ils donnent d'abord (I) une bromolactone qui se transforme aisément en hydroxylactone et ils perdent, d'autre part (II), une molécule d'anhydride carbonique aux dépens de la fonction acide en conduisant aux hydrocarbures dibromés correspondants qui, par hydrolyse et déshydratation partielle consécutive, donnent naissance à des alcools éthyléniques α, β :



Les dibromures du type $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{C}(\text{R})\text{Br} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ se dédoublent aussi facilement que les précédents mais la réaction de dédoublement est plus complexe encore :



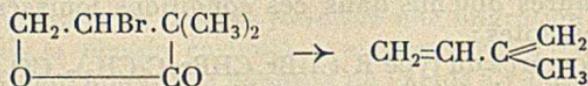
Ce dédoublement qui ne peut être expliqué que par une migration du groupe carboxyle (voir page 334) donne naissance, dans ce cas particulier, au *di-isopropényle* dont la constitution a été établie à la fois par oxydation et par synthèse.

Le di-isopropényle présente une particularité curieuse. Il fournit un dibromure qui, d'après la théorie de Thiele, devrait répondre à la constitution suivante $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2\text{Br}$. Or, traité par le magnésium à froid en présence d'éther absolu, il régénère, avec un rendement de 80 0/0, l'hydrocarbure initial. Ce fait ne paraît explicable que si l'on admet que le brome se fixe sur deux atomes de carbone contigus. Ce dibromure, contrairement à la règle de Thiele, doit donc répondre à la formule $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)\text{Br} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$.

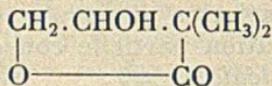
β) Les dibromures des acides éthyléniques β, γ distillés sous la pression atmosphérique, perdent une molécule d'acide bromhydrique avec formation de γ-lactones-β-bromées qui, traitées par la quinoléine, perdent elles-mêmes une molécule d'acide bromhydrique en donnant naissance à des lactones éthyléniques, transformables en *acides aldéhydes* γ (voir page 310).

E. BLAISE a noté quelques exceptions à cette suite de réactions.

La première a trait au dibromure de l'acide vinyl-diméthylacétique dont la bromolactone, traitée par la quinoléine, perd de l'anhydride carbonique en même temps que de l'acide bromhydrique en donnant naissance à l'*isoprène* dont la formation ne peut s'expliquer que par une migration atomique intramoléculaire :



La deuxième porte sur l'ester α,α-diméthyl-β,γ-dibromobutyrique qui, sous l'action des alcalis, donne seulement la β-hydroxylactone correspondante :



c) Hydrogénation.

L'hydrogénation des esters des acides éthyléniques- β, γ par la méthode de Bouveault et Blanc, conduit aux *alcools éthyléniques- β, γ* ; c'est là une méthode intéressante de préparation de ces alcools fort peu connus avant les travaux de E. BLAISE.

Il est à noter enfin qu'au cours de ces recherches sur les acides éthyléniques β, γ , E. BLAISE a été amené à fixer la constitution réelle de l'acide « vinyldiméthylacétique » de Perkin qu'il a identifié avec l'*acide pyroterébique* $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$.

III. ACIDES-ALCOOLS α .

1. Un important travail de E. BLAISE sur les acides-alcools α a trait à leur comportement vis-à-vis du chlorure de thionyle.

Cette étude a été faite successivement sur les acides glycolique, lactique et α -hydroxybutyrique.

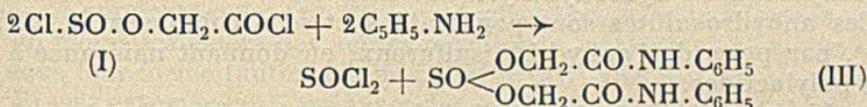
Acide glycolique.

Le chlorure de thionyle réagit sur l'acide glycolique en conduisant à un mélange de deux chlorures d'acides : *chlorure du chlorosulfite glycolique* (I) $\text{Cl}.\text{SO}.\text{O}.\text{CH}_2.\text{COCl}$ ($E_{b_{16}}$: 78-82°) et *chlorure chloracétylglycolique* (II) $\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CO}.\text{O}.\text{CH}_2.\text{COCl}$ ($E_{b_{16}}$: 99-101°).

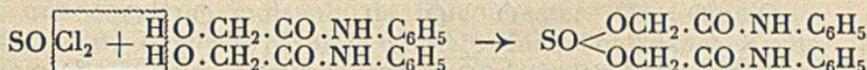
Le chlorure (I) est peu stable à la chaleur. A 180°, il se dédouble en anhydride sulfureux et chlorure de chloracétyle.

L'eau l'hydrolyse en acide chlorhydrique, anhydride sulfureux et acide glycolique.

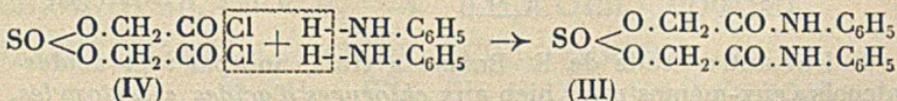
L'aniline, en milieu éther absolu, réagit en donnant naissance, à côté de la *thionylaniline*, au *sulfite de l'anilide glycolique* (III), par le processus suivant :



Le sulfite (III) se forme aussi, soit par condensation directe du chlorure (I) avec l'anilide glycolique, conformément aux réactions suivantes :



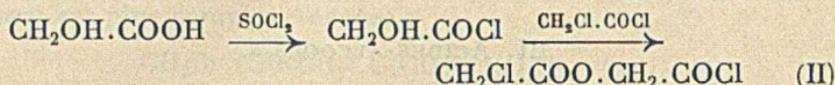
soit par action de l'aniline sur le *chlorure du sulfite glycolique* (IV) :



La constitution du sulfite (III) a été vérifiée, d'autre part, par synthèse directe à partir de l'anilide glycolique et de l'anhydride sulfureux.

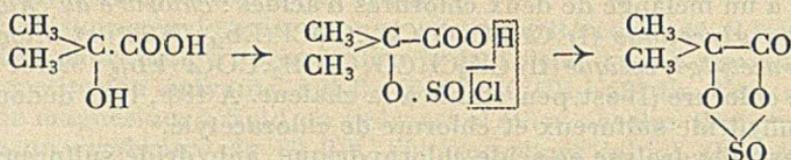
Le sulfite (III) est stable à chaud dans l'air sec, mais à l'air humide ou plus rapidement par action de l'eau à la température du B.-M., il se dédouble en anilide glycolique et anhydride sulfureux.

Le chlorure (II) a été reproduit synthétiquement par action du chlorure de chloracétyle sur l'acide glycolique en présence de chlorure de thionyle :



Acides lactique et α -hydroxybutyrique.

Le chlorure de thionyle réagit sur ces acides en conduisant aux *anhydrosulfites* correspondants, vraisemblablement par perte d'acide chlorhydrique dans la molécule des chlorosulfites instables, intermédiairement formés :



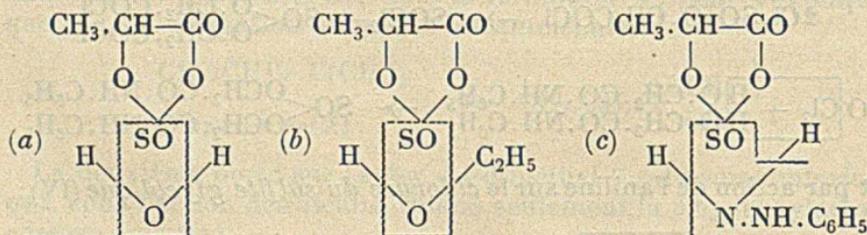
Voici les caractéristiques des anhydrosulfites lactique et α -hydroxybutyrique :

Anhydrosulfite lactique : Eb₁₉ : 72-74°.

Anhydrosulfite hydroxybutyrique : Eb₂₁ : 63°.

Ces anhydrosulfites sont peu stables et se décomposent à 120-125°, par perte de l'anhydride sulfureux, en donnant naissance à des polylactides.

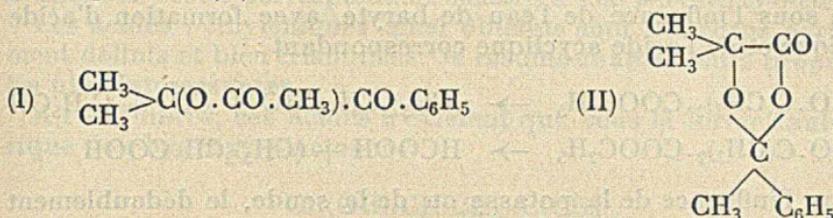
(a) L'eau les hydrate, avec régénération des acides-alcools correspondants et dégagement d'anhydride sulfureux. — (b) Les alcools réagissent en conduisant aux esters des acides-alcools. — (c) Avec les arylamines, il se forme les arylamides correspondants tandis que la phénylhydrazine réagissant sur le groupe sulfureux les dédouble en acides-alcools et *thionylphénylhydrazine* C₆H₅.NH.N=SO.



2. Une autre étude de E. BLAISE a trait, non pas aux acides-alcools α eux-mêmes mais bien aux chlorures d'acides α -acétoxylés.

Le chlorure de thionyle réagit sur les esters acétiques des acides-alcools α en donnant naissance à des chlorures d'acides susceptibles de réagir sous deux formes isomériques, l'une cyclique, l'autre acyclique.

E. BLAISE, en effet, en traitant le chlorure d'acide α -acétoxyisobutyrique (Eb₁₇: 70°) par l'aniline, a obtenu l'anilide correspondant qui, sous l'action du chlorure d'aluminium en milieu benzénique, donne naissance à un mélange de deux composés: l'*acétoxy-isopropylphénylcétone* (I) et le cycloacétal hydroxy-isobutyrique de l'acétophénone (II):



Ces deux composés répondent tous deux à la formule $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3$, et sont donc isomères. Le premier (I) est liquide et bout à 135-137° sous 14 mètres, le deuxième (II) est solide et fond à 60°.

IV. — ACIDES-ALDÉHYDES.

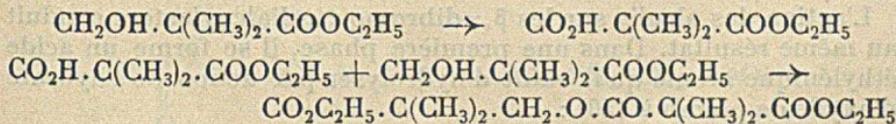
1. Acides-aldéhydes β .

La méthode générale de préparation des acides-aldéhydes β sous forme de leurs esters consiste à condenser le formiate d'éthyle avec les esters en présence d'éthylate de sodium. Lorsque l'atome de carbone α supporte encore un atome d'hydrogène, les esters formés, tout au moins les esters des acides acycliques, paraissent n'exister que sous leur forme tautomérique $\text{CHOH} = \text{C}(\text{R}) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$.

E. BLAISE est parvenu à préparer des *esters d'acides-aldéhydes* β à fonction aldéhydique vraie, de la forme $\text{HCO} \cdot \text{C}(\text{R}_2) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, par oxydation chromique, en milieu acétique, des esters α, α -dialcoylhydracryliques (pages 299, 300).



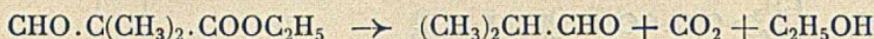
Cette réaction s'accompagne d'ailleurs d'une oxydation plus profonde de l'alcool-ester en acide-ester lequel estérifie, par sa fonction acide, une deuxième molécule de l'alcool-ester. C'est ainsi que l'oxydation de l'hydroxypivalate d'éthyle donne naissance à côté de l'ester-aldéhyde β , à un mélange de diméthylmalonate d'éthyle et de diméthylmalonate d'hydroxypivalate d'éthyle :



L'ester-aldéhyde peut être séparé du mélange au moyen du bisulfite de sodium.

Le rendement de la réaction en ester-aldéhyde β est donc faible et il est vraisemblable qu'il pourrait être amélioré en s'adressant à des agents de déshydrogénation plus doux que l'acide chromique.

Les esters β -aldéhydiques se rapprochent par leurs propriétés essentielles des esters β -cétoniques. En particulier, les acides minéraux étendus, à l'ébullition, les dédoublent en aldéhydes et anhydride carbonique. Ils donnent également lieu au dédoublement acide sous l'influence de l'eau de baryte, avec formation d'acide formique et de l'acide acylique correspondant :



Sous l'influence de la potasse ou de la soude, le dédoublement aldéhydique et le dédoublement acide se produisent simultanément.

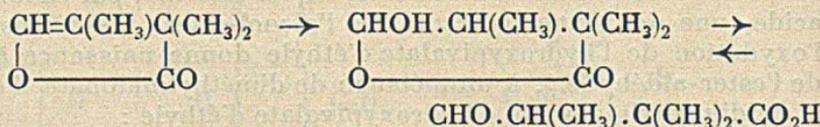
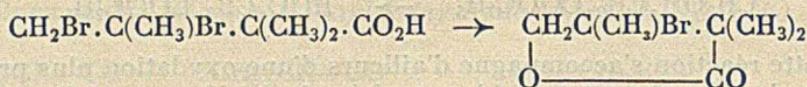
Enfin, il est à noter que la phénylhydrazine réagit sur les esters β -aldéhydiques en conduisant à des pyrazolones.

2. Acides-aldéhydes γ .

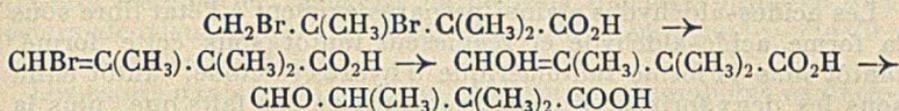
A l'époque où E. BLAISE effectua ses premières recherches sur les acides γ -aldéhydiques, deux termes seulement avaient été obtenus, dans la série succinique (Perkin et Spranling), sous forme d'ailleurs d'huiles brunes indistillables et par conséquent mal définies.

Le principe de la méthode étudiée par E. BLAISE est le suivant :

Les β, γ -dibromo- α, α -dialcoylacides, préparés (page 300) par fixation du brome sur les acides β, γ -éthyléniques correspondants, distillés sous la pression atmosphérique, perdent une molécule d'acide bromhydrique en se transformant en bromolactones. Par ébullition avec la quinoléine, ces bromolactones perdent elles-mêmes une molécule d'acide bromhydrique en conduisant à des lactones éthyléniques qui, par hydratation, donnent naissance à un *acide γ -éthylénique* ou à un *acide γ -cétonique* suivant le degré de substitution de l'atome de carbone en position γ :



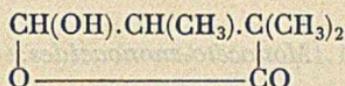
L'action des alcalis sur les β, γ -dibromo- α, α -dialcoylesters conduit au même résultat. Dans une première phase, il se forme un acide éthylénique bromé qu'il suffit d'hydrolyser par action de l'hydrate d'oxyde de plomb à 150° :



De tous les acides dibromés étudiés, seul l'acide dibromodiméthylvinylacétique se comporte différemment : d'une part, l'action de la quinoléine sur la β -bromo- γ -lactone correspondante détermine une décomposition en isoprène, d'autre part, l'action des alcalis sur l'ester correspondant conduit à une β -hydroxy- γ -lactone.

Les acides γ -éthyléniques ainsi obtenus sont des corps parfaitement définis et bien cristallisés. Je résume ci-après leurs propriétés les plus intéressantes.

À l'état libres, ces acides n'existent que sous la forme tautomérique de γ -hydroxy- γ -lactones :

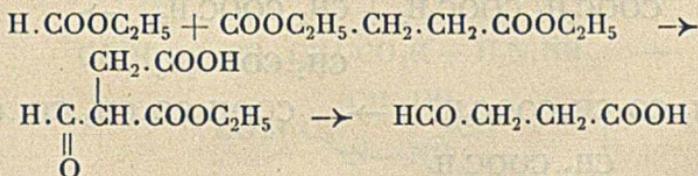


Ce fait est établi, entre autres, par les caractéristiques suivantes :

Ils ne recolorent pas le réactif de Schiff ce qui exclut l'existence d'une fonction aldéhyde libre. Ils sont neutres aux réactifs colorés et ne décomposent pas les carbonates alcalins. Enfin, la présence d'un hydroxyle libre dans leur molécule est mise en évidence par trois réactions spécifiques : sous l'action de l'acide sulfurique, ils donnent naissance à des éthers-oxydes, l'anhydride acétique les transforme en esters acétiques et l'isocyanate de phényle fournit des phényluréthanes.

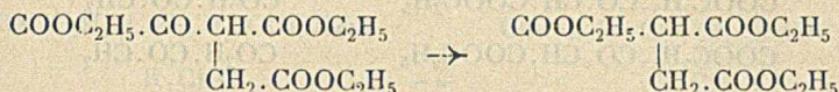
La chaîne lactonique s'ouvre d'ailleurs facilement sous l'influence des alcalis et la liqueur de Fehling est instantanément décolorée. De même, on obtient aisément les dérivés azotés habituels de la fonction aldéhyde : phénylhydrazones, semicarbazones, oximes et azines qui, tous, renferment une fonction acide libre facilement décelable.

Cette méthode de préparation des acides γ -éthyléniques ne s'applique qu'à l'obtention d'acides-aldéhydes trisubstitués de la série succinique. E. BLAISE s'est attaché à établir une méthode de préparation conduisant à l'acide-aldéhyde succinique lui-même et à ses homologues monosubstitués. Il y est parvenu en recourant à la méthode générale rappelée au début de ce chapitre, c'est-à-dire en condensant le formiate d'éthyle avec les esters succiniques et en hydrolysant, par action d'une solution aqueuse d'acide oxalique à l'ébullition, le dérivé formylé obtenu :

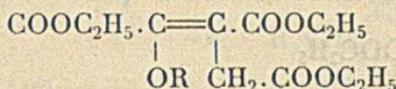


Cette méthode est générale en ce sens qu'elle s'applique aux esters alcoylsucciniques en conduisant aux esters alcoyl- γ -cétoglutariques correspondants.

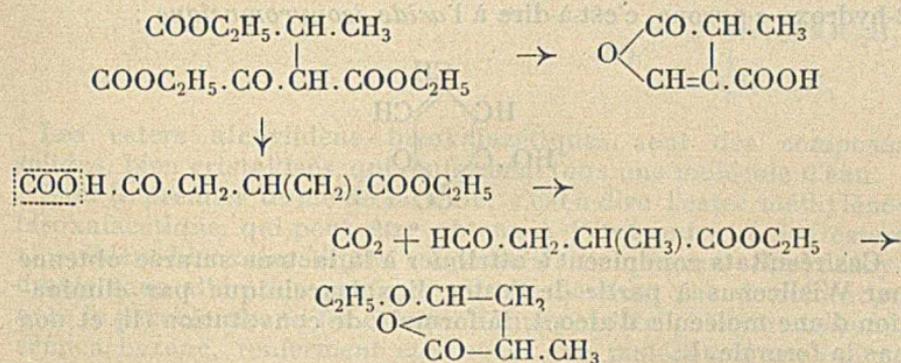
Les esters oxalsucciniques qui renferment le complexe oxalacétique, sont, comme ce dernier ester, peu stables à chaud et perdent facilement de l'oxyde de carbone sous l'action de la chaleur en donnant naissance aux esters éthane-tricarboxyliques correspondants :



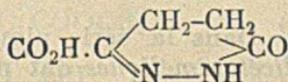
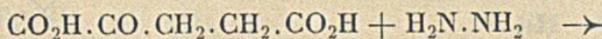
D'autre part, comme l'ester oxalacétique lui-même, ils fournissent avec le sodium des dérivés sodés qui traités par les halogénures d'alcoyles, conduisent exclusivement à des dérivés alcoylés à l'oxygène :



Il est à noter cependant que le dédoublement des esters oxalcoylsucciniques par l'acide bromhydrique en solution aqueuse saturée à froid, engendre, outre des acides alcoyl- α -cétoglutariques, un acide éthylénique à fonction lactone, et, par départ d'anhydride carbonique aux dépens du carboxyle voisin du carbonyle cétonique, l'acide-aldéhyde γ et l'éthoxylactone correspondants :

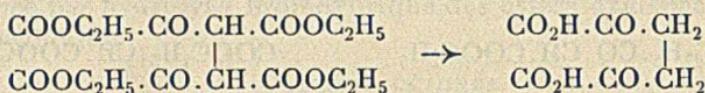


Les acides α -cétoglutariques jouissent des propriétés générales de la fonction cétone. Je noterai, en particulier, la réaction qu'ils donnent avec l'hydrate d'hydrazine : il se forme des acides pyridazinone-carboxyliques par cyclisation de l'hydrazone simple :



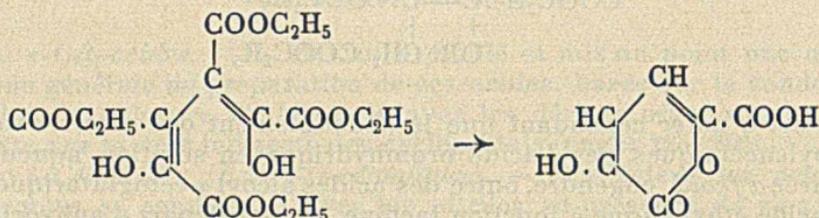
3. *Dicéto-diacides.*

a) *Série adipique.* — On conçoit que la méthode précédente puisse être étendue, en théorie, tout au moins, à l'obtention de dicéto-diacides de la série adipique par l'intermédiaire des esters dioxalsucciniques qui prennent facilement naissance par condensation de deux molécules d'ester oxalique avec les acides succiniques.

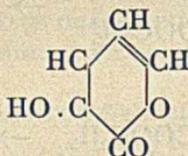


En fait, l'ester dioxalsuccinique se dédouble d'une manière très différente :

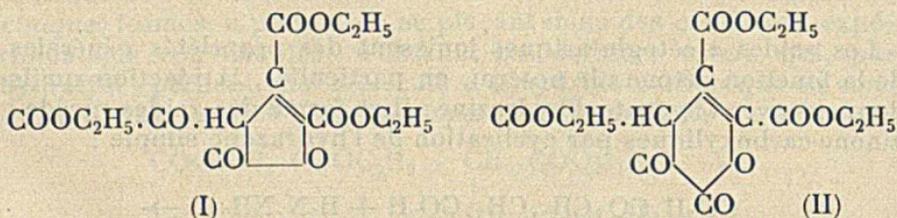
Il se forme de l'acide β -hydroxy- α -pyrone- α' -carboxylique par une réaction de cyclisation qui s'explique aisément si l'on écrit l'ester dioxalsuccinique sous sa forme diénolique :



Sous l'action de la chaleur, cet acide perd à son tour très facilement une molécule d'anhydride carbonique en conduisant à la β -hydroxy- α -pyrone, c'est-à-dire à l'acide *isopyromucique* :



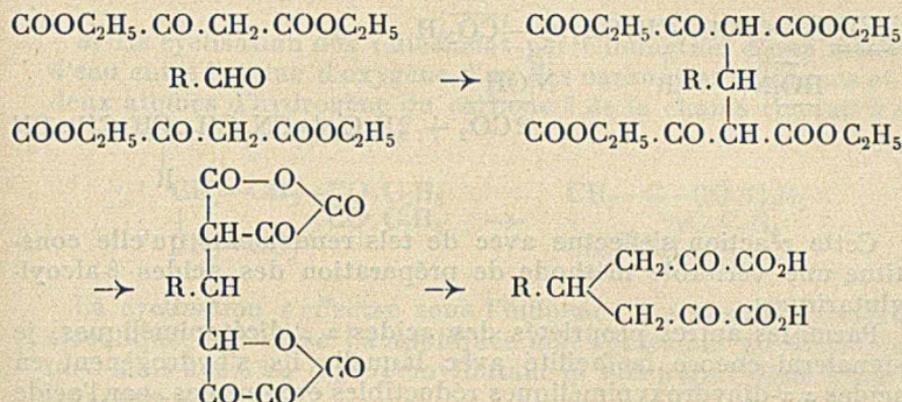
Ces résultats conduisent à attribuer à la lactone saturée obtenue par Wislicenus à partir de l'ester dioxalsuccinique par élimination d'une molécule d'alcool, la formule de constitution (II) et non pas la formule (I).



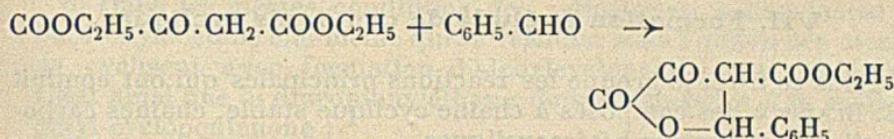
b) *Série pimélique.* — Dans la série pimélique, au contraire, les acides alcoyl- α , α' -dicétopiméliques ont pu être préparés par

une tout autre méthode que la précédente, il est vrai. Voici le principe de cette méthode.

On condense, suivant le procédé de Knoevenagel, une molécule d'aldéhyde acyclique avec deux molécules d'ester oxalacétique. Les esters alcoylidène-bisoxalacétiques formés sont traités par l'acide sulfurique concentré qui les transforme en dianhydrides dont l'hydrolyse conduit aux acides β -alcoyl- α, α' -dicétopiméliques correspondants :

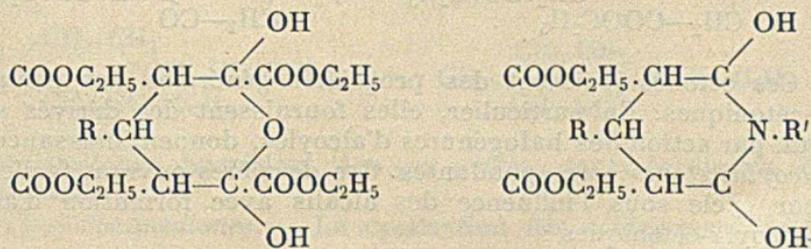


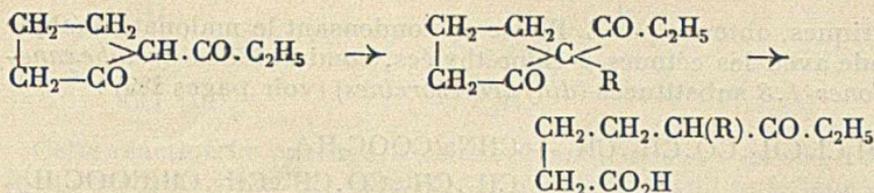
La réaction ne s'applique qu'aux aldéhydes acycliques, les aldéhydes aromatiques donnant naissance à des esters cétoarylp-araconiques :



Les esters alcoylidène-bisoxalacétiques sont des composés solides, bien cristallisés, qui renferment tous une molécule d'eau.

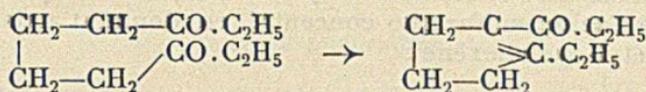
Sauf le premier terme de la série, c'est-à-dire l'ester méthylène-bisoxalacétique, qui peut être obtenu à l'état anhydre, les esters alcoylidène-bisoxalacétiques « hydratés » ne peuvent être déshydratés sans altération profonde. Ils ne donnent pas de coloration avec le perchlorure de fer et leurs dérivés azotés, phénylhydrazone, semicarbazone, renferment eux aussi une molécule d'eau qui ne s'élimine pas sous l'action de la chaleur. Ces faits peuvent trouver leur interprétation dans les formules de constitution suivantes :





2. Cycle cyclopenténique.

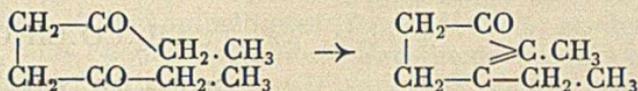
a) La cyclisation des ϵ -dicétones par élimination d'une molécule d'eau entre l'atome d'oxygène d'un des carbonyles énoliques et les deux atomes d'hydrogène du carbone δ de la chaîne conduit à des *alcoyl-acidyl-cyclopentènes* :



La cyclisation s'effectue sous l'influence des alcalis en solution alcoolique. E. BLAISE l'a appliquée non seulement au diacétylbutane mais aussi au dipropionylbutane et elle paraît donc avoir un caractère général.

La constitution des alcoylcyclopentéones extranucléaires ainsi obtenues a été démontrée par l'oxydation permanganique qui donne naissance, dans le cas du propionyl-éthyl-cyclopentène, à un mélange d'acide propionique et d'acide propionylbutyrique.

b) Dans les mêmes conditions, les γ -dicétones, à l'exclusion de l'acétonylacétone elle-même qui se résinifie sous l'action des alcalis, se cyclisent avec formation d'alcoylcyclopentéones nucléaires. C'est ainsi que le dipropionyléthane donne naissance à la méthyl-éthyl-cyclopenténone :



3. Cycle cyclohexanique

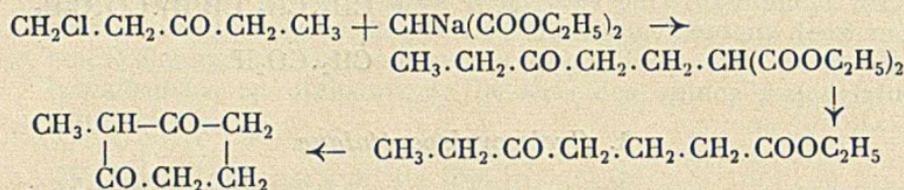
a) *Cyclohexanones*. — De la même manière que les esters ϵ -cétoniques se cyclisent en α -acidyl-cyclopentanones, les esters ζ -cétoniques (voir page 296) donnent naissance, par action de l'éthylate de sodium, à des α -acidyl-cyclohexanones :



Ces dicétones possèdent les propriétés caractéristiques des β -dicétones.

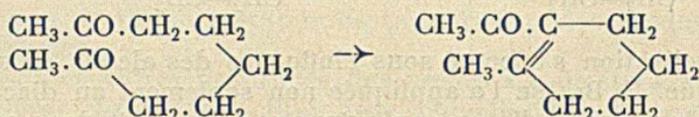
b) *Cyclohexanediones*. — La cyclisation des acides γ -acidylbu-

tyriques, obtenus par E. Blaise en condensant le malonate d'éthyle sodé avec les cétones β -chloréthylées, conduit à des *cyclohexanediones-1.3* substituées (*dihydroresorcines*) (voir pages 289) :

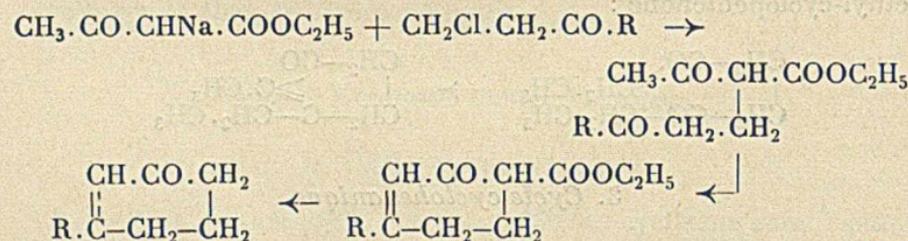
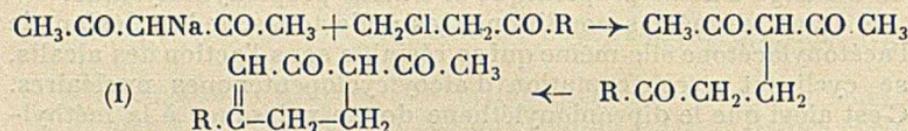


4. Cycle cyclohexénique.

a) Parmi les dicétones, le diacétylpentane seul se cyclise, sous l'action de l'acide sulfurique concentré, en donnant naissance au méthyl-acétyl-cyclohexène :



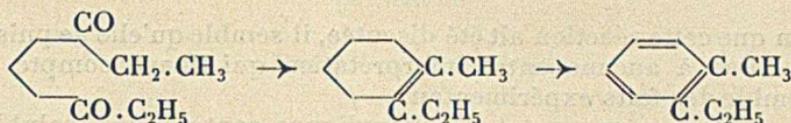
b) Les β -dicétones (I) et les esters β -cétoniques (II), sous forme de leurs dérivés sodés, se condensent avec les cétones β -chloréthylées en conduisant respectivement à des *acidyl-* et des *alcoyl-cyclohexénones* (voir page 289) :



5. Noyau benzénique.

Je range dans le groupe des recherches de E. Blaise sur la cyclisation des chaînes carbonées, l'étude suivante qui a trait au passage d'une chaîne cyclique (chaîne cyclohexénonique) à un noyau benzénique.

La méthylcyclohexénone, produit normal de la déshydratation interne d'une δ -dicétone, le dipropionylpropane (page 322), perd elle-même une molécule d'eau, lorsqu'on la chauffe avec une solution aqueuse d'acide bromhydrique en tube scellé à 100° pendant quatre heures, en conduisant à l'*o*-méthyléthylbenzène :



Cette réaction de passage, d'autant plus intéressante qu'elle a été plus rarement signalée, vient à l'appui d'un travail antérieur de Knoevenagel relatif à la formation d'une petite quantité de *tri-phénylbenzène* par déshydratation de la triphénylcyclohexénone à l'aide de chlorure de zinc.

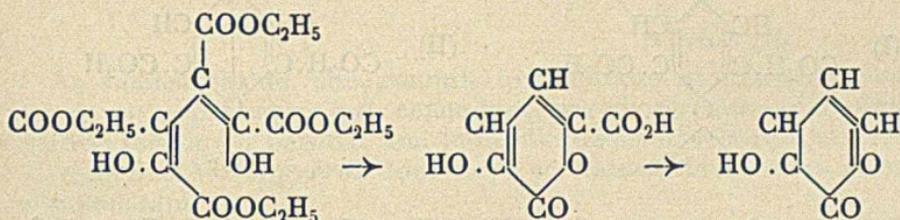
II. — COMPOSÉS MONO-HÉTÉROCYCLIQUES.

1. HÉTÉROCYCLES OXYGÉNÉS.

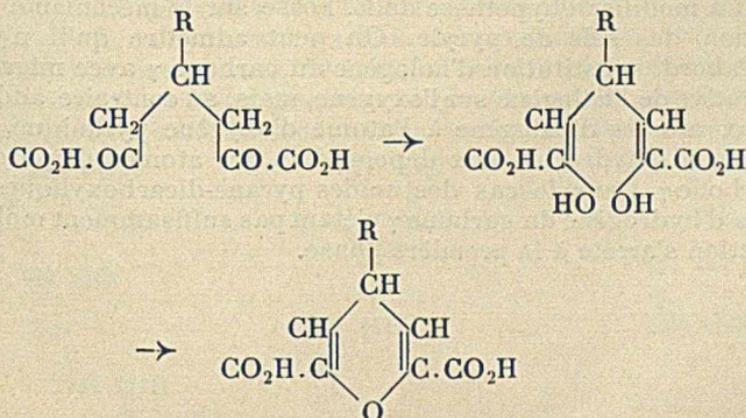
Cycles pyraniques.

a) *Cycle α -pyranique.* — L'acide α -hydroxy- α -pyrone-carboxylique- β se forme par cyclisation de l'ester dioxalsuccinique sous l'action de l'acide chlorhydrique dilué à l'ébullition (voir page 314).

Cet acide perd lui-même facilement une molécule d'anhydride carbonique en conduisant, sous l'action de la chaleur, à la β -hydroxy- α -pyrone, c'est-à-dire à l'acide *isopyromucique* :



b) *Cycle γ -pyranique.* — Acides γ -pyrane- α, α' -dicarboxyliques. — Les acides α, α' -dicétopiméliques (pages 314, 315) se déshydratent aisément, sous l'action de l'acide sulfurique concentré à la température ordinaire, en donnant naissance aux acides γ -pyrane- α, α' -dicarboxyliques correspondants :



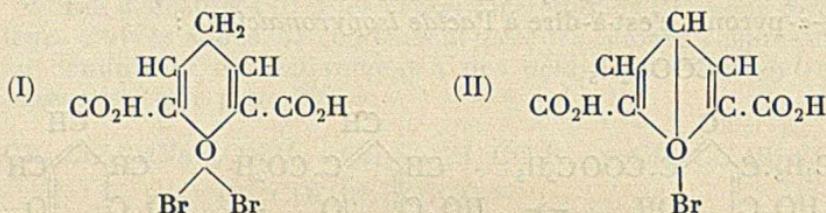
Bien que cette réaction ait été discutée, il semble qu'elle ne puisse donner lieu à aucune autre interprétation qui tienne compte de l'ensemble des faits expérimentaux.

Les acides γ -pyrane- α . α' -dicarboxyliques sont solides, solubles dans l'eau, peu solubles dans les solvants organiques. Ils possèdent toutes les propriétés des diacides et fournissent, entre autres, des dichlorures d'acides cristallisés. Hydrolysés par l'eau en présence de chlorure mercurique, ils régénèrent les acides dicétopiméliques correspondants. Traités par l'ammoniac ou les amines, ils ne donnent aucun dérivé dihydropyridique ou pyridique.

L'atome d'oxygène pyranique ne jouit d'aucune propriété basique, contrairement à ce que l'on pouvait prévoir d'après les travaux de A. Haller et E. Fosse et de Bulow. On n'obtient, en effet, ni chlorhydrate, ni picrate, ni sels doubles d'or ou de platine.

En revanche, cet atome d'oxygène possède des propriétés additives remarquables vis-à-vis des halogènes dont il fixe deux atomes. La constitution des dérivés dihalogénés ainsi obtenus résulte de leur action sur les iodures alcalins en milieu alcoolique.

Le dibromure de l'acide pyranedicarboxylique précipite, dans ces conditions, la quantité théorique d'iode. On peut donc assigner à ce dibromure la formule de constitution (I) :



On pouvait penser que le dibromure (I) perdrait facilement de l'acide bromhydrique avec formation d'un sel de pyryle (II) analogue à ceux que E. Fosse a obtenus dans la série du naptopyrane. En réalité, l'élimination d'hydracide ne se produit que dans des conditions où la molécule est entièrement décomposée.

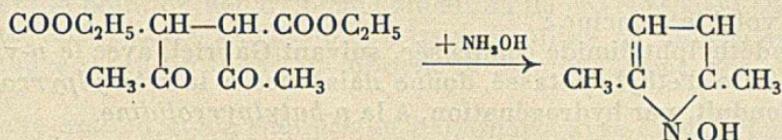
La facilité avec laquelle l'oxygène pyranique fixe les halogènes conduit à modifier l'hypothèse de E. Fosse sur le mécanisme de la formation des sels de pyryle. On peut admettre qu'il n'y ait pas, d'abord, substitution d'halogène au carbone γ avec migration consécutive de l'halogène sur l'oxygène, mais, au contraire, addition de deux atomes d'halogène à l'atome d'oxygène pyranique, puis élimination d'hydracide aux dépens d'un des atomes d'hydrogène du carbone- γ . Dans le cas des acides pyrane-dicarboxyliques, les atomes d'hydrogène du carbone- γ n'étant pas suffisamment mobiles, la réaction s'arrête à la première phase.

2. HÉTÉROCYCLES AZOTÉS.

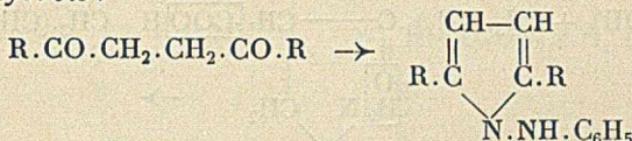
MONOHÉTÉROCYCLIQUES.

a) Cycle pyrrolique.

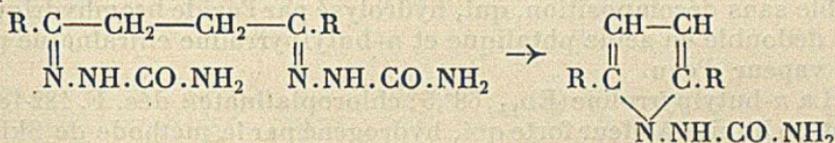
α) *N*-hydroxypyrrols. — L'ester diacétylsuccinique réagit, par son complexe γ -dicéto, avec l'hydroxylamine en conduisant à l'ester diméthyl-*N*-hydroxypyrrol-dicarboxylique (I) qui se dédouble en anhydride-carbonique et diméthyl-*N*-hydroxypyrrol (II) ;



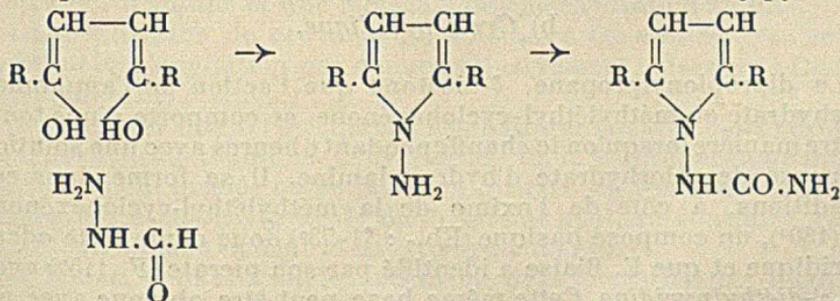
β) *N*-aminopyrrols. — Les hydrazines substituées réagissant avec les γ -dicétones par une seule molécule donnent naissance à des *N*-aminopyrrols. C'est ainsi que la phénylhydrazine engendre des *N*-anilinyrrols :



La semicarbazide, elle, conduit tout d'abord aux disemicarbazones correspondantes qui, cependant, par simple dissolution dans l'acide formique, perdent une molécule de semicarbazide en fournissant des *N*-uréopyrrols dont on ne connaissait jusqu'alors aucun représentant :



E. Blaise a vérifié la constitution de ces composés par l'ensemble des réactions suivantes. Il a tout d'abord préparé les *N*-amino-dialcoylpyrrols en hydratant les dérivés formylaminés correspondants qui résultent eux-mêmes de l'action de la formylhydrazine sur les γ -dicétones. Ces *N*-amino-dialcoylpyrrols, traités par l'acide isocyanique, donnent finalement naissance aux *N*-uréo-dialcoylpyrrols :

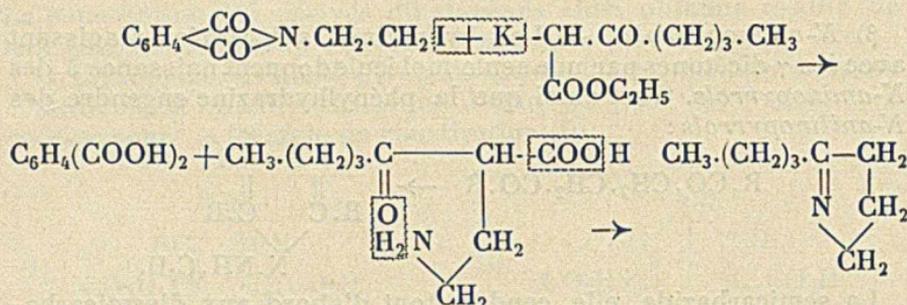


β) *α-n-Butylpyrroline et α-n-Butylpyrrolidine.*

La *n*-butylpyrrolidine obtenue par E. Blaise au cours de ses recherches sur des phénomènes de transposition dans la série des diamines (voir page 335), s'est révélée comme nettement différente de la base préparée par K. Hess en suivant une autre méthode.

E. Blaise s'est donc proposé de vérifier la constitution de la base qu'il avait isolée parmi les produits de cyclisation de l'octométhylène-diamine, en cherchant à la reproduire par une troisième méthode dont voici le principe :

L'iodéthylphtalimide condensée, suivant Gabriel, avec le *n*-valérylacétate d'éthyle potassé, donne naissance à la *n*-butylpyrroline qui conduit, par hydrogénation, à la *n*-butylpyrrolidine.



En réalité, la condensation de l'ester valérylacétique, obtenue par action de l'iodure de magnésium-méthyle sur l'ester cyanacétique, est laborieuse, mais enfin elle fournit un produit liquide, indistillable sans décomposition, qui, hydrolysé par l'acide bromhydrique, se dédouble en acide phtalique et *n*-butylpyrroline entraînable par la vapeur d'eau.

La *n*-butylpyrroline (Eb₁₉ : 68°,5 ; chloroplatinate : déc. F. 182-183°) est un liquide à odeur forte qui, hydrogéné par la méthode de Skita, se transforme avec un rendement de 80 0/0 en *n*-butylpyrrolidine (Eb₁₈ : 67° ; chloroplatinate : F. 123° ; chloraurate : F. 91°). Traitée par le cyanate de potassium au B.-M., elle fournit une urée (F. 153°) et se montre parfaitement identique à la base antérieurement obtenue par E. Blaise, dont la constitution est ainsi définitivement établie :

b) *Cycle pyridique.*

Le dipropionylpropane, δ-dicétone que l'action de l'ammoniac déshydrate en méthyléthyl-cyclohexénone, se comporte d'une toute autre manière lorsqu'on le chauffe pendant 6 heures avec une solution aqueuse de chlorhydrate d'hydroxylamine. Il se forme dans ces conditions, à côté de l'oxime de la méthyléthyl-cyclohexénone F. (180°), un composé basique (Eb₁₇ : 71-73°) doué d'une forte odeur pyridique et que E. Blaise a identifié par son picrate (F. 115°) avec l'*α,α'*-diéthylpyridine. Cette même base peut être obtenue avec un

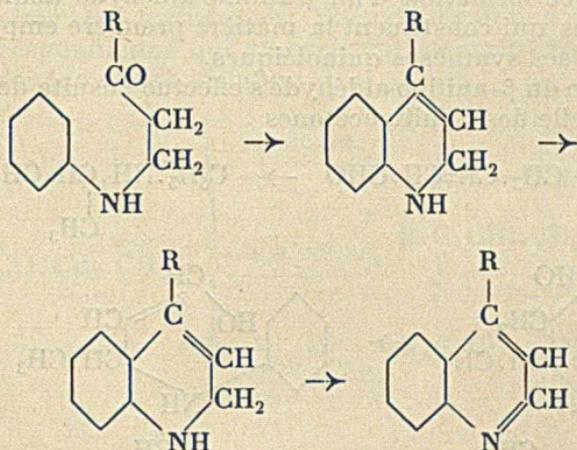
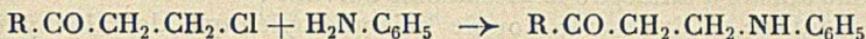
rendement de 60 0/0 en soumettant à l'action d'une solution alcoolique d'acide chlorhydrique sec la dioxime normale du dipropionylpropane.

Le mécanisme de cette réaction de pyridinisation paraît assez obscur, mais il semble ne pouvoir être basé que sur la prise en considération du schéma de Riedel-Hantzsch et non de celui de Körner.

b) Cycle quinoléinique.

4. *Alcoylquinoléines*. — Les β -chloréthylcétone (page 289) constituent le point de départ pour l'obtention de ces composés. Si l'on traite une cétone β -chloréthylée par l'aniline (2 molécules) en présence d'eau au B.-M., on obtient la β -anilino-cétone correspondante.

Cette anilino-cétone chauffée au bain-marie avec du chlorhydrate d'aniline en solution dans l'alcool absolu, fournit une *4-alcoylquinoléine*, en même temps que des bases hydroquinoléiques. Ces dernières peuvent être éliminées par un traitement à l'anhydride acétique qui laisse intacte la base quinoléique :



Plus simplement, on peut chauffer directement, en présence d'alcool absolu, un mélange d'une molécule de cétone chlorée, deux molécules d'aniline et une molécule de chlorhydrate d'aniline.

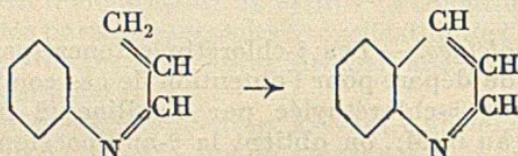
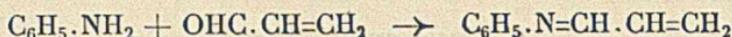
La constitution de ces alcoylquinoléines a été établie avec certitude par leur oxydation qui donne exclusivement naissance à l'acide cinchoninique.

Il est à noter que si l'on cherche à substituer l'acide chlorhydrique au chlorhydrate d'aniline, la cyclisation de la β -anilino-cétone intermédiairement formée ne se fait plus qu'avec de très mauvais rendements. Le chlorhydrate de diéthylamine peut, au contraire, remplacer sans inconvénient le chlorhydrate d'aniline.

E. Blaise, se basant sur le mécanisme de la formation des alcoyl-4

quinoléines à partir des β -anilino-cétones a été conduit à donner une nouvelle interprétation des réactions de Skraup et de Doebner et Miller.

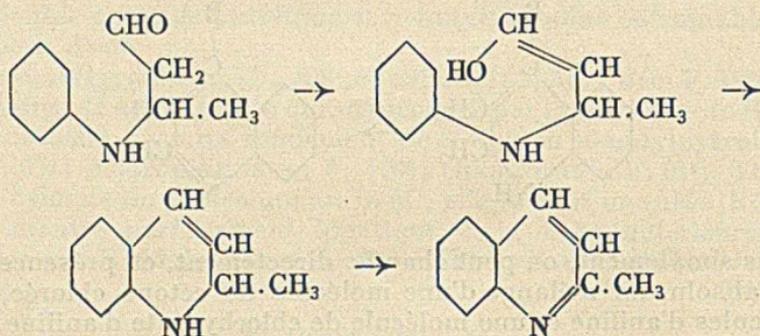
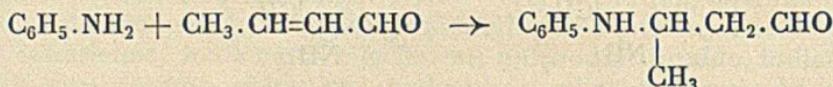
La réaction de Skraup, telle qu'elle était généralement expliquée, comportait, dans sa dernière phase, une oxydation déterminant la cyclisation de l'imine intermédiairement formée :



Or, si un tel processus correspondait à la réalité des faits, on voit immédiatement qu'en appliquant la réaction de Skraup au crotonal et non plus à l'acroléine, on devrait obtenir la méthyl-4-quinoléine, c'est-à-dire la *lépidine*. C'est au contraire, la méthyl-2-quinoléine, c'est-à-dire la *quinaldine* qui prend naissance. On est donc amené à admettre le mécanisme suivant :

L'aniline se fixe sur la double liaison éthylnique de l'aldéhyde éthylnique avec formation d'un β -anilino-aldéhyde analogue aux β -anilino-cétones qui constituent la matière première employée par E. Blaise dans ses synthèses quinoléiques.

La cyclisation du β -anilino-aldéhyde s'effectue ensuite de la même manière que celle des β -anilino-cétones :



La fonction aldéhyde peut d'ailleurs se trouver à l'état de phényl-imine, la cyclisation, dans ce cas, se produisant par élimination, non plus d'eau, mais bien d'aniline.

On ne saurait objecter que la fixation d'une amine sur une double liaison ne puisse se faire en milieu chlorhydrique, E. Blaise ayant observé la formation de bases quinoléiques par action directe du chlorhydrate d'aniline sur les cétones β -chloréthylées.

Les vues de E. Blaise relatives au mécanisme de la réaction de

Skraup peuvent, de toute évidence, être étendues à la réaction de Doebner et Miller.

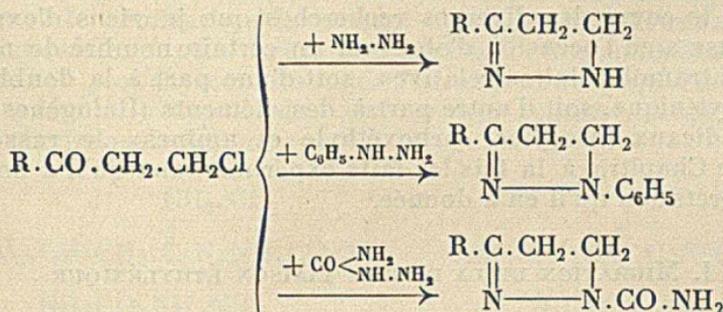
En résumé, d'après E. Blaise, la formation des bases quinoléiques par les réactions de Skraup et de Doebner et Miller peut être expliquée par la succession des trois réactions suivantes : 1° Formation d'un aldéhyde éthylénique- α, β ; 2° Fixation d'une arylamine sur la double liaison éthylénique; 3° Cyclisation par la fonction aldéhyde, avec élimination simultanée de deux atomes d'hydrogène.

III. — COMPOSÉS DIHÉTÉROCyclIQUES.

1. HÉTÉROCyclES AZOTÉS.

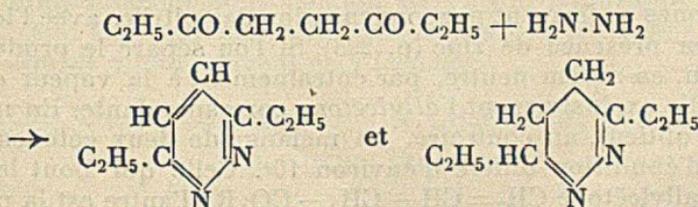
a) Cycle pyrazolique.

Les cétones β -chloréthylées (page 289), les cétones vinylées (page 303) ont encore servi à E. Blaise comme matières premières pour la synthèse de divers composés à chaîne pyrazolique et en particulier de *pyrazolines*, de *phénylpyrazolines* et de *carbamylpyrazolines*, par action respective de l'hydrazine, de la phénylhydrazine et de la semicarbazide. Il se forme comme produits intermédiaires les hydrazones, phénylhydrazones et semicarbazones correspondantes qui se cyclisent aisément par perte d'une molécule d'acide chlorhydrique :

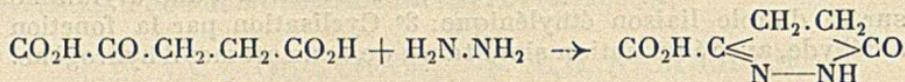


b) Cycle pyridazinique.

α) *Alcoylpyridazines*. — Les γ -dicétones se combinent facilement avec une molécule d'hydrazine en donnant naissance non pas aux dihydropyridazines mais bien à un mélange de *pyridazines* et de *tétrahydropyridazine*.

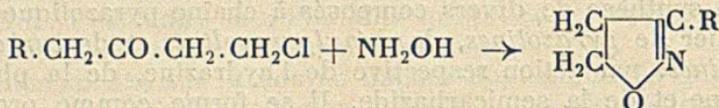


β). *Acides pyridazinone-carboxyliques.* — On conçoit que la réaction précédente puisse être étendue aux acides γ-cétoniques que sont les acides α-cétoglutariques (page 312). Ces acides réagissent, en effet, très facilement avec l'hydrazine en conduisant par cyclisation simultanée aux *acides pyridazinone-carboxyliques* :



2. HÉTÉROCYCLES OXYGÉNÉS-AZOTÉS.

Isoxazolines. — Les cétones β-chloréthylées qui constituent le point de départ pour la synthèse de divers composés hétérocycliques purement azotés (voir ci-dessus) ont permis à E. Blaise d'obtenir également des *isoxazolines*. Ces cétones chlorées se combinent, en effet, aussi facilement à l'hydroxylamine qu'aux autres réactifs azotés de la fonction cétone, la réaction se doublant d'une cyclisation simultanée :



VIII. Transpositions moléculaires.

Dans le cours des diverses recherches que je viens d'exposer, E. BLAISE a eu l'occasion d'observer un certain nombre de migrations intramoléculaires relatives, soit d'une part à la double liaison éthylénique, soit d'autre part à des éléments (Halogènes) ou à des radicaux (Alcoyles, carboxéthyle et amines). Je rassemble dans ce Chapitre, à la fois les faits expérimentaux qu'il a notés et l'interprétation qu'il en a donnée.

I. MIGRATION DE LA DOUBLE LIAISON ÉTHYLÉNIQUE..

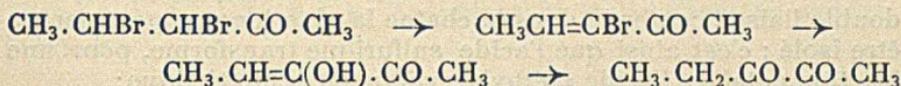
On connaît un grand nombre d'exemples de migrations de la double liaison éthylénique dans les chaînes carbonées. Celles que E. BLAISE a plus particulièrement étudiées portent sur les cétones, les acides et les diacides (acide glutaconique) éthyléniques.

I. *Allylcétones.*

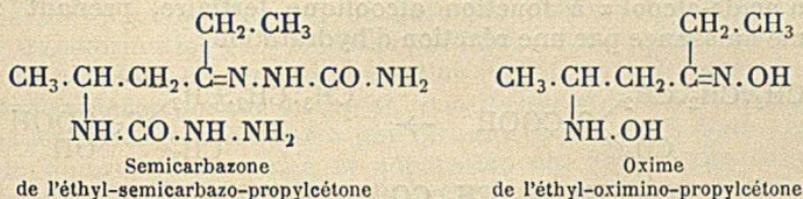
Ces cétones se forment par condensation des nitriles avec l'iode d'allyle en présence de zinc (p. 298). Si l'on sépare le produit de la réaction, en milieu neutre, par entraînement à la vapeur d'eau, on recueille exclusivement l'*allylcétone* correspondante. En milieu acide, on obtient, au contraire, un mélange de deux cétones dont le point d'ébullition diffère d'environ 10°. Celle qui bout le plus bas est l'*allylcétone* CH₂=CH—CH₂—CO.R ; l'autre est la propé-

nylcétone $\text{CH}_3.\text{CH}=\text{CH}.\text{CO}.\text{R}$ dont la formation ne peut être attribuée qu'à une migration de la double liaison en α,β . Cette migration se produit avec une extrême facilité sous les influences les plus diverses : action de l'acide sulfurique 10 0/0 à l'ébullition, action des hydracides même à -80° , action de l'éthylate de sodium ou même simple chauffage au B. M. en présence d'une faible quantité de pipéridine. Il résulte de là que les produits d'addition que l'on peut obtenir, dans ces diverses réactions, correspondent non pas aux allylcétone, mais bien aux propénylcétone. Les hydracides, par exemple, se fixent avec production d'une cétone β -halogénée, l'acide sulfurique à l'ébullition conduit à une cétone-alcool β et l'éthylate de sodium donne naissance à une cétone β -éthoxylée.

Il est à noter cependant que le brome, à -80° , se fixe sur les allylcétone sans qu'il se produise de migration de la double liaison éthylénique. Les bromures ainsi formés se distinguent de ceux que l'on obtient avec les propénylcétone par le fait qu'ils ne donnent pas d' α -dicétone par action des solutions de carbonates alcalins à l'ébullition, contrairement aux bromures α,β obtenus à partir des propénylcétone.

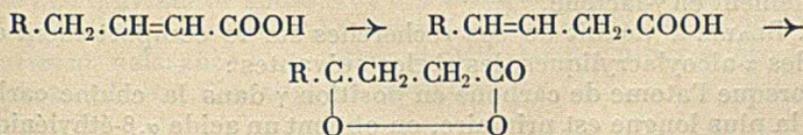


Les deux séries de cétones éthyléniques peuvent d'ailleurs être différenciées par une autre réaction que la précédente. L'hydroxylamine et la semicarbazide donnent avec les allylcétone uniquement les oximes et semicarbazones simples correspondantes tandis qu'avec les propénylcétone, elles fournissent respectivement des *hydroxylamino-oximes* et des *semicarbazone-semicarbazones*, p. ex. avec l'éthylpropénylcétone :



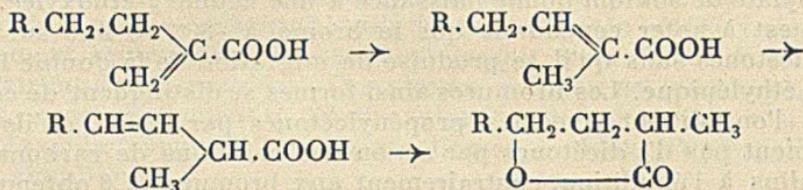
2. Acides éthyléniques.

a) *Acides éthyléniques α,β à chaîne normale.* — La transposition de la double liaison sous l'action de l'acide sulfurique soit concentré, soit à 80 0/0, engendre des *acides éthyléniques β,γ* qui se transforment spontanément en γ -lactones :



b) *Acides éthyléniques à chaîne normale et double liaison éloignée du carboxyle.* — Ces acides donnent lieu à une migration de leur double liaison, de même sens que la précédente, qui conduit aussi aux *acides βγ-éthyléniques* correspondants et, en fait, à des *γ-lactones*. C'est le cas, par exemple, de l'acide undécylénique qui, dans des conditions convenables, donne naissance à l'*heptylbutyrolactone* avec un rendement presque théorique :

c) *Acides éthyléniques α,β à chaîne ramifiée. Acides α-alcoylacryliques.* — Dans ce cas, la migration de la double liaison s'effectue d'une chaîne carbonée dans l'autre avec déplacement consécutif dans cette dernière chaîne vers les atomes de carbones β,γ :

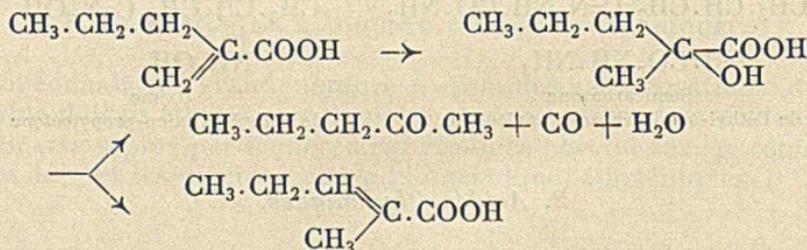


Le terme intermédiaire, c'est-à-dire l'acide α,β-éthylénique à double liaison contenue dans la chaîne la plus longue, peut parfois être isolé : c'est ainsi que l'acide sulfurique transforme, pour une fraction notable, l'acide α-éthylacrylique en acide tiglique :



Le mécanisme général de la migration de la double liaison dans la chaîne des acides α-alcoylacryliques paraît reposer sur une suite d'hydratations et de déshydratations successives.

En effet, dans un certain nombre de cas, on observe la formation d'une cétone qui ne peut résulter que de la décomposition d'un acide-alcool α à fonction alcoolique tertiaire, prenant lui-même naissance par une réaction d'hydratation :



La double liaison ainsi déplacée de la chaîne la plus courte vers la chaîne la plus longue migre en position β,γ par hydratation puis déshydratation et l'acide éthylénique β,γ formé se cyclise finalement en *γ-lactone*.

E. BLAISE a déduit de ses recherches sur le comportement des acides α-alcoylacryliques, les règles suivantes :

Lorsque l'atome de carbone en position γ dans la chaîne carbonée la plus longue est primaire, on obtient un acide α,β-éthylénique

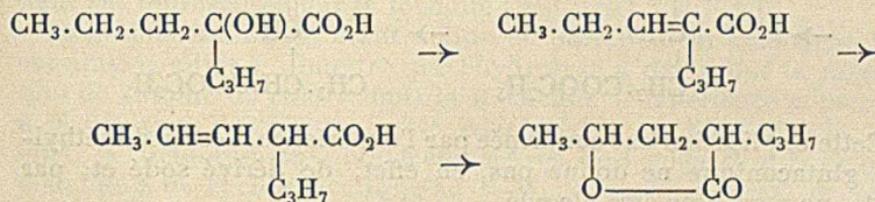
dont la double liaison est contenue dans la chaîne la plus longue. Toutefois, si l'atome de carbone γ est tertiaire, il n'y a pas à proprement parler de migration intramoléculaire de la double liaison: il se forme, par hydratation, un acide-alcool α dont la décomposition engendre une cétone. Si l'atome de carbone γ est secondaire, la réaction fournit outre la cétone, une γ -lactone.

d) *Acides α -alcoylhydracryliques.* — On peut, dans ces transformations, substituer les acides α -alcoylhydracryliques aux acides α -alcoylacryliques sans que le résultat soit modifié: c'est ainsi que l'acide ε -hydroxycaprylique donne naissance, sous l'action de l'acide sulfurique, à la *n-butylbutyrolactone*.

Comme je l'ai indiqué pour les allylcétones, la migration de la double liaison dans la molécule des acides éthyléniques peut être déterminée, non pas seulement par action de l'acide sulfurique, mais aussi par d'autres agents chimiques ou physiques.

C'est ainsi que l'anhydride phosphorique, déshydrate l'acide α -éthylhydracrylique avec formation d'une certaine quantité d'acide tiglique.

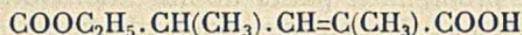
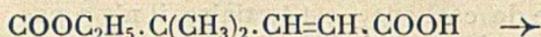
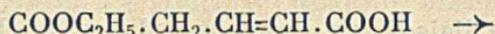
C'est ainsi d'autre part que l'acide α -hydroxy- α -propyl-*n*-valérique soumis à l'action de la chaleur, donne naissance, à côté de l'acide α -propyl- β -éthylacrylique, à une petite quantité de l'acide éthylénique- β, γ , isomère du précédent et de la γ -lactone correspondante:



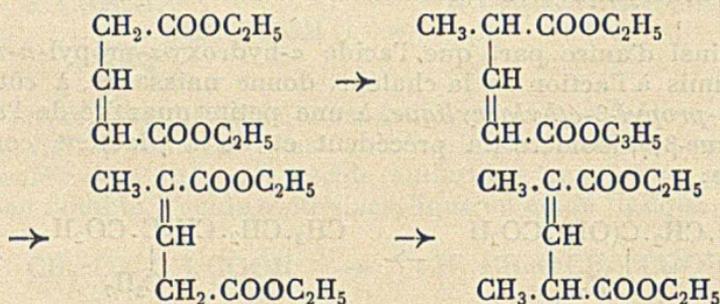
De ce qui précède, il résulte que la méthode de caractérisation des acides β, γ éthyléniques indiquée par Fittig et qui repose sur leur transformation en γ -lactones par l'acide sulfurique ne présente pas un caractère de généralité absolue (voir p. 305), certains de ces acides se décomposant ou ne se transformant pas en γ -lactones dans les conditions précisées par Fittig. Elle est cependant applicable, dans certains cas, à la séparation des acides éthyléniques α, β et β, γ , la transposition de la double liaison ne se produisant pas, en général, si l'on suit exactement la technique de Fittig.

3. Diacides éthyléniques. Acide glutaconique.

Les recherches de E. BLAISE sur les acides alcoylglutariques l'ont amené à reprendre l'étude de l'alcoylation directe de l'acide glutaconique, suivant la méthode de Heinrich, par action successive de l'éthylate de sodium et des halogénures d'alcoyle. Il a montré que la méthylation de l'ester glutaconique, à froid, donne simultanément naissance aux esters diméthyl-2,2 glutaconiques *cis* et *trans* et à l'ester diméthyl-2,4 glutaconique.

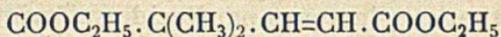


La constitution plane des acides correspondants étant facile à établir par oxydation permanganique, on voit que, si l'on admet que dans la molécule de l'ester glutaconique, les atomes d'hydrogènes du groupe CH_2 compris entre le carboxyle et la double liaison éthylénique sont seuls acides et substituables, la formation de l'ester diméthyl-2,2 glutaconique s'explique, normalement tandis que celle de l'ester diméthyl-2,4 glutaconique exige une transposition de la double liaison éthylénique. Cette migration a pour résultat d'introduire en position 4 un groupement méthylénique compris entre une fonction ester et une fonction éthylénique, c'est-à-dire un groupement méthylénique acide et, de ce fait, susceptible d'être alcoylé :

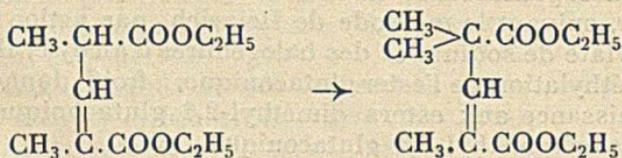


Cette explication est confirmée par l'expérience: l'ester diméthyl-2,2 glutaconique ne donne pas, en effet, de dérivé sodé et, par suite, ne peut plus être alcoylé.

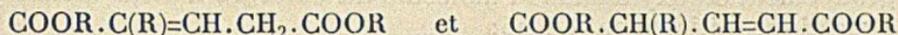
La constitution de cet ester étant parfaitement établie et se traduisant par la formule :



Il en résulte que l'atome d'hydrogène fixé sur un carbone éthylénique uni à une fonction ester, n'est pas acide. La formation d'ester diméthyl-2,4 diméthylglutaconique à partir de l'acide méthyl-2 glutaconique exige donc la création, en position 4, d'un groupement méthylénique acide, c'est-à-dire la migration de la double liaison. Cette conclusion est encore vérifiée par le fait expérimental suivant: l'ester diméthyl-2,4 glutaconique renferme encore un atome d'hydrogène acide car, par action successive de l'éthylate de sodium et de l'iodure de méthyle, il donne naissance à l'ester triméthyl-2,4,4 triméthylglutaconique :



Les dérivés substitués de l'ester glutaconique existent donc sous forme de deux tautomères :



dont l'un contient deux et l'autre, un seul atome d'hydrogène acide. Ces conclusions de l'étude expérimentale de E. BLAISE ont été confirmées ultérieurement, en particulier par les travaux de J. F. Thorpe.

II. MIGRATION DES ATOMES D'HALOGÈNES.

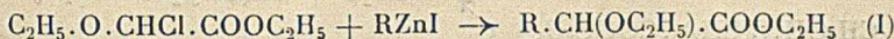
1. Chlorocétones.

Les recherches de E. BLAISE sur la préparation des cétones dichlorées au moyen des dérivés organozinciques mixtes, lui ont permis d'observer que l'hydrolyse du cycloacétal mixte hydroxyisobutyrique de la dichloro-méthyléthylcétone fournit, en fait, deux dichlorocétones dont les points d'ébullition diffèrent d'environ 20°. Il s'est attaché à fixer la constitution de ces deux cétones et a pu montrer que celle dont le point d'ébullition est le plus bas, répond à la formule $\text{CHCl}_2\text{.CO.C}_2\text{H}_5$, tandis que celle qui bout le plus haut est représentée par la formule $\text{CH}_2\text{Cl.CO.CHCl.CH}_3$.

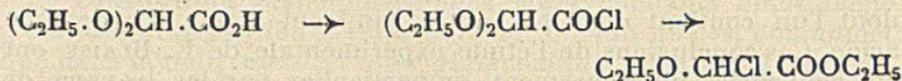
Le cycloacétal initial étant solide et parfaitement homogène, on est ainsi conduit à admettre que l'hydrolyse a déterminé la migration de l'atome de chlore dans la molécule. L'expérience a permis à E. BLAISE de vérifier cette conclusion : si l'on chauffe, en effet, la dichlorométhyl-éthylcétone avec de l'acide chlorhydrique mélangé à de l'acide acétique au B. M. pendant 6 heures, on constate que 50 0/0 de la cétone initiale se sont transformés en di-chloro-1,3 méthyléthylcétone.

2. Chlorure de diéthoxyacétyle.

Dans le but d'obtenir des cétones-aldéhydes α , E. BLAISE a cherché à préparer le chlorure de diéthoxyacétyle en faisant réagir le chlorure de thionyle sur l'acide diéthoxyacétique. Parmi les divers produits qu'engendre cette réaction, il a pu isoler un composé (Eb_{11} ; 80°) qui possède bien la composition du chlorure de diéthoxyacétyle sans présenter cependant aucun des caractères habituels des chlorures d'acides. E. BLAISE est parvenu à établir sa constitution d'une part (I) en le traitant par les dérivés organozinciques mixtes, d'autre part (II), en le reproduisant à partir de l'alcoolate de l'ester glyoxylique. Ce corps est, en réalité, l'ester chloro-éthoxyacétique ainsi que le prouvent les deux réactions I et II.



Or la formation de cet ester chloro-éthoxyacétique ne peut s'expliquer que par une transposition de l'atome de chlore et d'un groupement éthoxyle dans la molécule du chlorure d'acide diéthoxyacétique initialement formé :

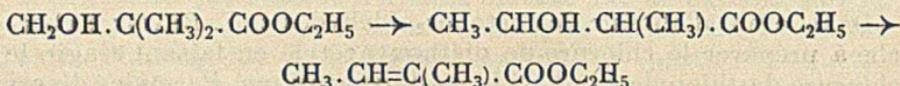


Voir aussi : Bromolactone de l'acide dibromovinyl-diméthylacétique (page 306).

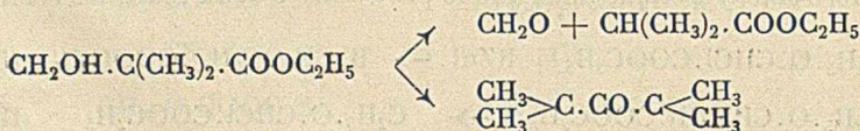
3. Migration des groupes alcoyles.

a) *Migration dans la chaîne des acides-alcools-β.* — Au cours de ses recherches sur les acides-alcools α à carbone tertiaire quaternaire. E. BLAISE a constaté que les esters correspondants se déshydrataient sous l'action d'agents tels que l'anhydride phosphorique. Cette déshydratation ne peut évidemment s'expliquer que par transposition atomique intramoléculaire. L'ester hydroxypivalique, par exemple, traité par l'anhydride phosphorique donne naissance à un mélange d'ester *tiglique* et d'une petite quantité d'ester *angélique* et cette réaction nécessite la migration d'un groupement méthyle à l'intérieur de la molécule.

b) *Migration dans la chaîne des cétones-alcools β.* — Des recherches analogues dans la série des cétones-alcools à atome de carbone α quaternaire ont conduit E. BLAISE à admettre que ces cétones soumises à l'action des agents de déshydratation, subissent elles-mêmes une transposition atomique intramoléculaire rendant possible l'élimination d'une molécule d'eau entre l'hydroxyle et l'atome d'hydrogène qui apparaît sur le carbone voisin. C'est ainsi que la β-hydroxy-*pseudo*-butyl-éthylcétone se déshydrate en conduisant au *tigyléthane* dont la constitution a été établie par synthèse :



Il est à noter que sous l'influence des alcalis, cette même β-hydroxy-*pseudo*-butyléthylcétone subit une autre transposition : la potasse aqueuse à 10 0/0 à l'ébullition la dédouble en formaldéhyde et éthyl-isopropylcétone, mais il se forme simultanément dans cette réaction une cétone éthylénique, la méthovinyli-isopropylcétone dont la constitution a été établie par voie de synthèse :



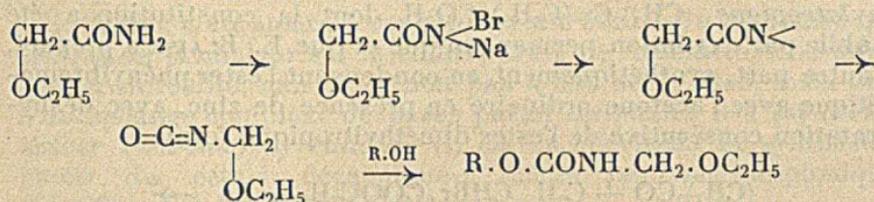
Selon E. BLAISE, mais peut-être conviendrait-il de reprendre ces recherches, la formation de cette cétone éthylénique ne saurait être attribuée à la condensation de l'aldéhyde formique avec l'éthylisopropylcétone résultant du dédoublement de la cétone initiale. Il lui a été impossible, en effet, de la reproduire en condensant ces deux composés en milieu alcalin. Dès lors la méthovinyli-isopropylcétone ne peut prendre naissance qu'à la suite d'une transposition intramoléculaire préalable.

Les schémas I et II mettent en évidence les migrations atomiques qui doivent nécessairement se produire dans les deux premiers cas pour que la déshydratation de l'ester hydroxypivalique d'une part, de la β -hydro-pseudo-butyl-éthylcétone d'autre part, soit possible avec formation respective d'ester tiglique et de tyglyléthane ;

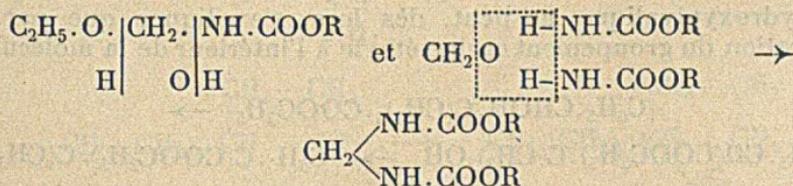
Ces schémas traduisent les deux hypothèses que l'on peut formuler pour expliquer la formation de la méthovinyli-isopropylcétone à partir de la β -hydroxy-pseudobutyl-éthylcétone.

4. Migration du groupement fonctionnel alcool primaire.

A la vérité, cette migration a trait non pas au groupe $-\text{CH}_2\text{OH}$ libre, mais bien à celle du groupe éther (éthoxyméthyle) $-\text{CH}_2.\text{O}.\text{C}_2\text{H}_5$. E. BLAISE a observé qu'en appliquant la méthode d'Hoffmann à l'éthoxyacétamide, il se forme, par migration du groupe éthoxyméthyle du carbone à l'azote, l'éthoxy-uréthane correspondant. Il explique cette transposition par le jeu des réactions suivantes :

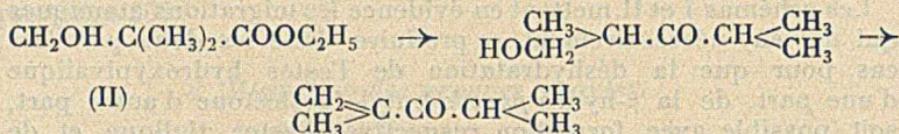
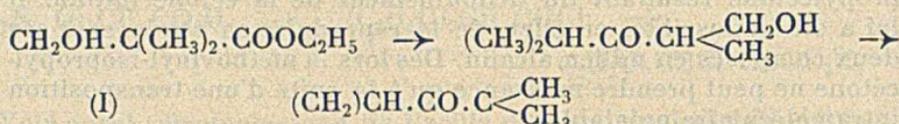


Les alcoxy-uréthanes ainsi obtenus (Éthoxy-uréthane méthylé, E_{16} 105°), hydrolysés par l'acide chlorhydrique 10 0/0 à l'ébullition, se scindent en formaldéhyde et carbonate correspondant qui se combinent avec formation de N-méthylène-diuréthanes :



Ils correspondent, le premier à une migration du groupement CH_2OH hydroxyméthyle, le deuxième à la migration du groupement méthyle CH_3 . E. BLAISE n'a pu trancher entre ces deux hypothèses, mais la migration du groupe hydroxyméthyle ne paraît pas

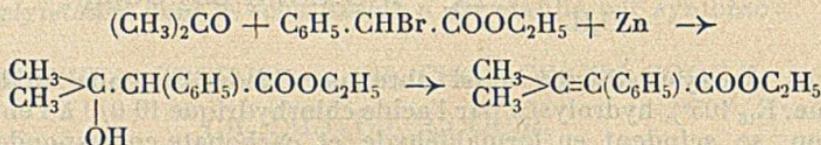
être impossible puisque le travail qui va être exposé au paragraphe suivant met en évidence la migration intramoléculaire du groupement carboxéthyle.



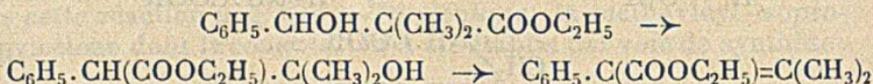
5. Migration du groupement carboxéthyle.

C'est encore l'étude de la déshydratation d'un acide-alcool à atome de carbone α quaternaire, l'acide phénylhydroxypivalique, pris sous forme d'ester, qui a permis à E. BLAISE de mettre en évidence la migration intramoléculaire du groupement carboxéthyle.

Sous l'influence de l'anhydride phosphorique, en milieu benzénique, l'ester phénylhydroxypivalique, préparé par condensation du benzaldéhyde avec le bromisobutyrate d'éthyle en présence de zinc, se déshydrate, en effet, avec production d'une petite quantité de benzaldéhyde et d'ester isobutyrique, produits normaux de dédoublement, mais, en outre, de l'ester éthylique de l'acide diméthylatropique $(\text{CH}_3)_2\text{C}=(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ dont la constitution a été établie par oxydation permanganique et que E. BLAISE a préparé, d'autre part, synthétiquement, en condensant l'ester phénylbromacétique avec l'acétone ordinaire en présence de zinc, avec déshydratation consécutive de l'ester diméthyltropique formé :

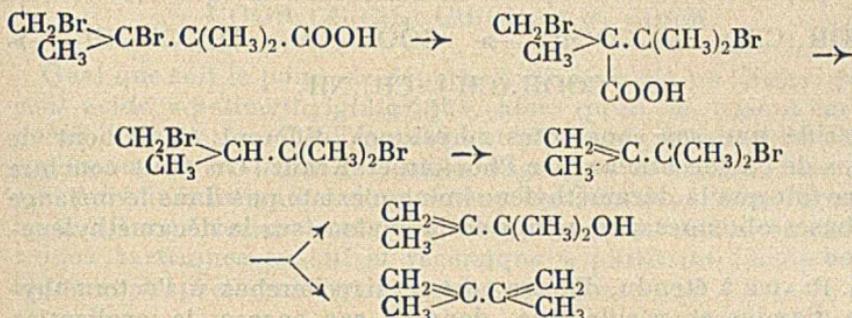


La formation d'ester diméthylatropique à partir de l'ester phénylhydroxypivalique ne peut, dès lors, s'expliquer que par la migration du groupement carboxéthyle à l'intérieur de la molécule :



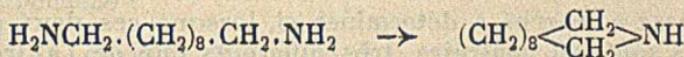
Il n'est pas impossible, selon E. BLAISE, que cette transposition, mise en évidence dans le cas de la réaction de déshydratation de l'ester phénylhydroxypivalique, puisse se produire dans d'autres cas. C'est ainsi que le passage du bromure de l'acide diméthylisopropénylacétique (I), sous l'action des carbonates alcalins, au

diméthylisopropénylcarbinol et au diisopropényle, trouve une explication logique si l'on admet une transposition du carboxyle qui permuerait de place avec un atome de brome, de la même manière que le carboxéthyle et l'hydroxyle.

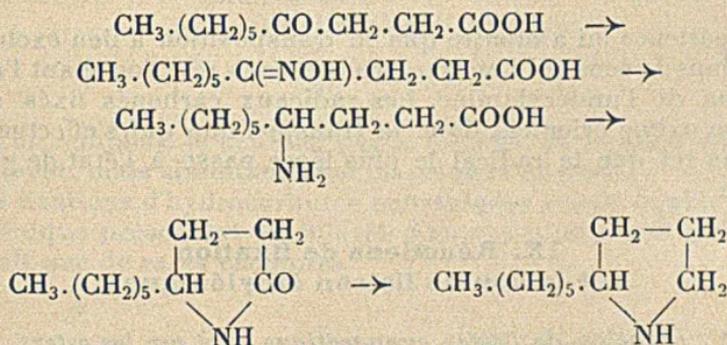


8. Migration dans la cyclisation des diamines.

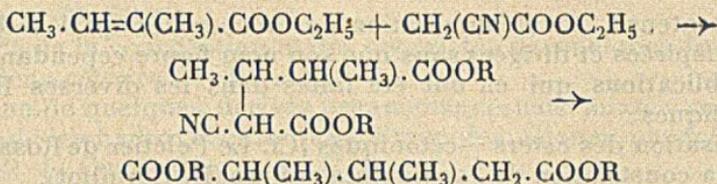
On sait que l'action de la chaleur sur les chlorhydrates de diamines conduit, dans certains cas, à des imines cycliques. Phookan et Krafft ont cherché à étendre cette réaction au chlorhydrate de décaméthylène-diamine, et ont signalé qu'ils avaient obtenu, conformément au processus précédent, la décaméthylène-imine :



E. BLAISE a été amené à reprendre cette étude et a démontré que l'action de la chaleur sur le chlorhydrate de décaméthylène-imine donne, en réalité, naissance non pas à une seule base, mais bien à un mélange complexe de bases parmi lesquelles il a pu caractériser l' α -*n*-hexylpyrrolidine (1) en effectuant la synthèse à partir du ceto-4 décanoïque-1 (acide heptanoylpropionique) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$:



On voit immédiatement que cette base ne peut se former à partir de la décaméthylène-diamine qu'à la suite d'une migration intramolécule.



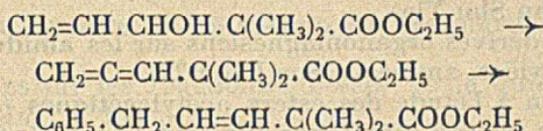
Quel que soit le point de départ, E. BLAISE n'a pu isoler qu'un seul acide α,β -diméthylglutarique, alors qu'en se basant sur les possibilités d'existence d'isomères stéréochimiques de cet acide et sur l'isomérisie *cis-trans* des esters angélique et tiglique, on pouvait prévoir la formation de plusieurs modifications isomériques.

Ce fait expérimental est donc en opposition avec l'obtention des acides tartriques inactif et racémique à partir de l'acide fumarique et respectivement, de l'acide maléique.

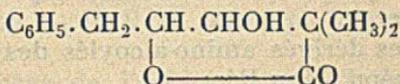
2. FIXATION DES HYDROCARBURES BENZÉNIQUES.

L'ester vinyl-hydroxypivalique, obtenu par E. BLAISE en condensant l'acroléine avec l'ester bromisobutyrique en présence de zinc, chauffé avec de l'anhydride phosphorique en milieu benzénique, se transforme en *ester benzyl-diméthyl-vinylacétique*.

On peut expliquer cette réaction en admettant la formation, dans une première phase, d'un ester allénique qui fixe ensuite une molécule de benzène :



La constitution de l'acide ainsi obtenu a été établie par l'oxydation permanganique qui donne de l'acide diméthylmalonique, de l'acide phénylacétique et de l'acide benzoïque à côté de la lactone suivante :



Si l'on remplace le benzène par le toluène, la fixation s'effectue également, mais simultanément en *ortho* et en *para*.

Ces fixations d'hydrocarbures benzéniques sur la double liaison éthylénique présentent un intérêt d'autant plus grand qu'on n'en connaît que de rares exemples.

X. Travaux inspirés par E. Blaise.

Il est juste de terminer cet exposé des travaux de E. BLAISE qui ont paru sous son nom seul ou associé à celui de ses nombreux

collaborateurs, par l'énumération des recherches qu'il a directement inspirées et dirigées sans que son nom figure cependant dans les publications qui en ont été faites dans les diverses Revues scientifiques.

Cyclisation des esters γ -cétoniques (Cl. Le Peletier de Rosambo).

Sur la constitution de l'acide phtalonique (E. Cornillot).

Contribution à l'étude de la tautomérie dans la série phtalonique et phtalide-carbonique (E. Cornillot).

Action des dérivés organomagnésiens sur l'ester éthylcyanacétique (A. Mavrodin).

Contribution à l'étude des deux fonctions de l'acide α -camphorique (H. Labib).

Recherches sur l'action des dérivés organomagnésiens sur quelques N-diéthylamides aromatiques et sur les diamines phtaliques N-tétréthylés (N. Maxim).

Sur l'acide dibenzylacétique et quelques-uns de ses amides (N. Maxim).

Action des dérivés organomagnésiens sur le N-diéthylformamide (N. Maxim).

Action des dérivés organomagnésiens sur quelques amides oxaliques (R. Barré).

Remarques sur la préparation du chlorure d'éthoxalyle (R. Barré).

Sur une nouvelle préparation des acides α -cétoniques (R. Barré).

Action des dérivés organomagnésiens sur l'acide tétraéthyloxalique (R. Barré).

Action des dérivés organomagnésiens sur quelques amides succiniques (Huan Shu Yin).

Action des dérivés organomagnésiens sur les amides complexes (chlorées, éthylées, aminées) (Sou Phou Ti).

Contribution à l'étude des esters acétylacétiques (J. Décombe).

Passage des esters β -cétoniques aux esters β -aminés (J. Décombe).

Sur la N-alcoylation des esters β -aminés (J. Décombe).

Recherches sur la préparation des esters du glycérol, des amino-acides ainsi que des esters mixtes d'acides aminés et d'acides gras (L. Haskelberg).

Recherches sur la préparation des esters glycériques des amino-acides (L. Haskelberg).

Recherches sur les dérivés amino-alcoylés des bases pyridiques et quinoléiques (Tséou Héou Fée).

Condensation d'une amine et du formaldéhyde avec la quino-
léine et la picoline (Tséou Héou Fée).

Contribution à l'étude de l'hydrogénation catalytique des chlorures d'acides (R. Sauphaener).

Sur une nouvelle méthode d'amination des composés organiques (A. Cocco-Atzeni).

Étude de quelques esters cétoniques et de leurs produits de cyclisation (M^{lle} S. Grateau).

Sur une nouvelle méthode de préparation des polyamines (H. Cerf).

Action des dérivés organomagnésiens sur le bis-diéthylamide sébacique (M^{lle} V. Paraskeva).

Oxydation de la méthylnonylcétone au moyen de l'anhydride sélénieux (N. Santi).

Etude de la constitution et des propriétés de quelques hydroxyméthylène-cétones (M. Romet).

Action de quelques dérivés organomagnésiens mixtes sur quelques amides hydroxybenzoïques. Etude des cétones-phénols obtenues (P. L. Couturier).

Sur une méthode de préparation des aldéhydes-alcools (P. Fréon).

**Liste chronologique des travaux scientifiques
publiés par E. E. BLAISE.**

1895

1. Action de l'hypoazotide sur l'acide campholénique (En collaboration avec M. A. BÉHAL). — *Bull. Soc. Chim.*, t. **13**, p. 753.
ID. — *Bull. Soc. Chim.*, t. **13**, p. 786.

1896

2. Action de l'hypoazotide sur l'acide campholénique. (En collaboration avec M.A. BÉHAL). — *Bull. Soc. Chim.*, t. **15**, p. 25.
ID. — *C. R.*, t. **121**, p. 256.
3. Synthèse des acides 2.2- et 2.3-diméthyl-pentanedioïques. — *Bull. Soc. Chim.*, t. **15**, p. 1.238.

1897

4. Action du cyanure de potassium sur les olides-1.4. — *C. R.*, t. **124**, p. 89.
5. Remarques sur les réactions colorées de la quinine. — *Bull. Soc. Chim.*, t. **17**, p. 434.

1898

6. Synthèse de l'acide térébique. — *C. R.*, t. **126**, p. 349 et *Bull. Soc. Chim.*, t. **19**, p. 275.
7. Préparation et étherification de l'acide diméthyl-succinique dissymétrique. — *C. R.*, t. **126**, p. 733 et *Bull. Soc. Chim.*, t. **19**, p. 387.
8. Nouvelle synthèse de l'acide diméthyl-3.3-pentanedioïque. — *C. R.*, t. **126**, p. 1.153 et *Bull. Soc. Chim.*, t. **19**, p. 559.
9. Synthèse de l'acide tétra-méthyl-glutarique symétrique. — *C. R.*, t. **126**, p. 1.808 et *Bull. Soc. Chim.*, t. **19**, p. 546.

1899

10. Sur les chlorures-éthers des acides bibasiques. — *C. R.*, t. **128**, p. 183 et *Bull. Soc. Chim.*, t. **21**, p. 34.
11. Sur l'acide 2.2-diméthyl-glutarique. — *C. R.*, t. **128**, p. 676.
12. Dérivés de l'acide 2.2-diméthyl-glutamique. — *Bull. Soc. Chim.*, t. **21**, p. 322.

13. Recherches sur la synthèse de l'acide 2.2-diméthyl-glutarique. — *Bull. Soc. Chim.*, t. **21**, p. 535.
14. Réduction de l'éther cyano-diméthyl-propionique. — *Bull. Soc. Chim.*, t. **21**, p. 542.
15. Préparation et dérivés de l'acide 2.2-diméthyl-glutarique. — *Bull. Soc. Chim.* t. **21**, p. 623.
16. Transformation de l'acide 2.2-diméthyl-glutarique en diméthyl-pyrrolidone. — *Bull. Soc. Chim.*, t. **21**, p. 629.
17. Méthode générale de préparation des acides cétoniques. — *Bull. Soc. Chim.*, t. **21**, p. 641.
18. Nouvelle synthèse de l'acide lévulique. — *Bull. Soc. Chim.*, t. **21**, p. 647.
19. Synthèse de l'acide 3.3-diméthyl-lévulique. — *Bull. Soc. Chim.*, t. **21**, p. 715.
20. Synthèse de l'acide diméthyl-hexanoïque. — *Bull. Soc. Chim.*, t. **21**, p. 719.
21. Sur les amino-campholènes. (En collaboration avec M. BLANC). — *Bull. Soc. Chim.*, t. **21**, p. 973 et *C. R.*, t. **129**, p. 106.
22. Sur la camphénylone. (En collaboration avec M. BLANC). — *C. R.*, t. **129**, p. 886.

1900

23. Préparation et constitution de la camphénylone. (En collaboration avec M. BLANC). — *Bull. Soc. Chim.*, t. **23**, p. 164.
24. Sur l'acide 2.2.3-triméthyl-3-oxyadipique. — *C. R.*, t. **130**, p. 1.033 et *Bull. Soc. Chim.*, t. **23**, p. 435.
25. Sur les acides 2.3-diméthyl-glutolactoniques. — *C. R.*, t. **130**, p. 1.716 et *Bull. Soc. Chim.*, t. **23**, p. 918.

1901

26. Nouvelles réactions des dérivés organo-métalliques mixtes du magnésium. — *C. R.*, t. **132**, p. 38.
27. *Id.* — Ethers α -alcoyl- β -cétoniques. — *C. R.*, t. **132**, p. 478.
28. Sur les dérivés éthéro-organo-magnésiens. — *C. R.*, t. **132**, p. 839.
29. Nouvelles réactions des dérivés organo-métalliques mixtes du magnésium. Ethers β -cétoniques non alcoylés. — *C. R.*, t. **132**, p. 978.
30. *Id.* — Cétones. — *C. R.*, t. **133**, p. 1.217.
31. Nouvelles réactions des dérivés organo-métalliques mixtes du magnésium. — *C. R.*, t. **134**, p. 551.
32. Migration du groupe méthyle dans le camphre. (En collaboration avec M. BLANC). — *Bull. Soc. Chim.*, t. **27**, p. 71.
33. Sur un nouvel acide diméthyl-glutarique. — *C. R.*, t. **134**, p. 1.113.

1903

34. Sur les acides 2.3-diméthyl-glutariques. — *C. R.*, t. **136**, p. 243 et *Bull. Soc. Chim.*, t. **29**, p. 331.

35. Migration du groupe méthyle sous l'influence de l'acide iodhydrique. — *C. R.*, t. **136**, p. 381.
36. Méthylation et condensation du glutaconate d'éthyle. — *C. R.*, t. **136**, p. 692.
37. Sur la méthylation du glutaconate d'éthyle. — *C. R.*, t. **136**, p. 1.140.
38. Synthèse de l'acide 2.2-diméthylglutarique. — *C. R.*, t. **136**, p. 1.463.
39. Sur l'essence de camomille romaine. — *Bull. Soc. Chim.*, t. **29**, p. 327.
40. Sur les acides 2.2-dialcoyl-hydracryliques. — *Bull. Soc. Chim.*, t. **29**, p. 216 et 567.
41. Sur l'undécanal. (En collaboration avec M. GUÉRIN). — *Bull. Soc. Chim.*, t. **29**, p. 1.202.
42. Sur l'undécyléthyl-cétone. Id. — *Bull. Soc. Chim.*, t. **29**, p. 1.208.
43. Action du perchlorure de phosphore sur l'undécylméthyl-cétone. Id. — *Bull. Soc. Chim.*, t. **29**, p. 1.211.

1904

44. Sur les alcoylallyl-cétones. — *C. R.*, t. **138**, p. 284.
45. Procédé de préparation des aldéhydes et de dégradation méthodique des acides. — *C. R.*, t. **138**, p. 697 et *Bull. Soc. Chim.*, t. **31**, p. 483.
46. Sur les allyl et propényl-cétones. — *C. R.*, t. **138**, p. 1.106. Id. — *C. R.*, t. **138**, p. 636.
47. Sur les acides 2.2-dialcoyl-hydracryliques. (En collaboration avec M. MARCILLY). — *Bull. Soc. Chim.*, t. **31**, p. 110.
48. Sur l'acide bromo-pivalique. Id. — *Bull. Soc. Chim.*, t. **31**, p. 155.
49. Sur les éthers γ -aldéhydiques. Id. — *Bull. Soc. Chim.*, t. **31**, p. 160.
50. Sur l'acide 2.2-méthyl-éthyl-hydracrylique. Id. — *Bull. Soc. Chim.*, t. **31**, p. 317.
51. Action des agents de déshydratation sur l'acide oxy-pivalique. Id. — *Bull. Soc. Chim.*, t. **31**, p. 308.
52. Recherches dans la série du pyrane. (En collaboration avec M. H. GAULT). — *C. R.*, t. **139**, p. 137.
53. Sur l'acide vinyl-diméthyl-acétique. (En collaboration avec M. COURTOT). — *C. R.*, t. **139**, p. 292.
54. Sur l'oxygène quadrivalent. — *C. R.*, t. **139**, p. 1.211.
55. Sur le nonyl-glycol et ses dérivés. (En collaboration avec M. HOULLON). — *Bull. Soc. Chim.*, t. **37**, p. 960.

1905

56. Sur l'oxygène quadrivalent. — *C. R.*, **140**, p. 661.
57. Sur les alcoyl-allyl-cétones. — *Bull. Soc. Chim.*, t. **33**, p. 39.
58. Migration de la liaison éthylénique dans les alcoyl-allylcétones. — *Bull. Soc. Chim.*, t. **33**, p. 43.
59. Fixation des dérivés organo-magnésiens sur la liaison éthylé-

- nique. (En collaboration avec M. COURTOT). — *C. R.*, t. **140**, p. 372.
60. Migration de la liaison éthylnique dans les acides alcoylacryliques. (En collaboration avec M. LUTTRINGER). — *C. R.*, t. **140**, p. 148 et *Bull. Soc. Chim.*, t. **33**, p. 816.
61. Caractérisation des lactones au moyen de l'hydrate d'hydrazine. Id. — *C. R.*, t. **140**, p. 790.
62. Sur les acides 2-alcoyl-hydracryliques. Id. — *Bull. Soc. Chim.*, t. **33**, p. 635.
63. Sur les acides-aldéhydes γ . (En collaboration avec M. COURTOT). — *C. R.*, t. **141**, p. 41.
64. Transpositions dans la déshydratation des éthers-alcools β . Id. — *C. R.*, t. **141**, p. 724.
65. Sur les acides 2-alcoyl-acryliques. (En collaboration avec M. LUTTRINGER). — *Bull. Soc. Chim.*, t. **33**, p. 760.
66. Lactonisation de l'acide undécylénique. (En collaboration avec M. HOULLON). — *Bull. Soc. Chim.*, t. **33**, p. 928.
67. Remarques au sujet de deux mémoires de MM. AHRENS et STAPLER. — *Bull. Soc. Chim.*, t. **35**, p. 90.
68. Constitution des acides diméthyl-vinyl-acétiques, (En collaboration avec M. COURTOT). — *Bull. Soc. Chim.*, t. **35**, p. 151.
69. Recherches dans la série du pyrane, (En collaboration avec M. H. GAULT). — *C. R.*, t. **142**, p. 452.
70. Sur les chloréthyl et vinyl-cétones. (En collaboration avec M. MAIRE). — *C. R.*, t. **142**, p. 215.
71. Stéréoisomérisation dans les acides non saturés acycliques. (En collaboration avec M. P. BAGARD), — *C. R.*, t. **142**, p. 1.087.
72. Déshydratation anormale des éthers-alcoyl-oxypivaliques. (En collaboration avec M. COURTOT). — *Bull. Soc. Chim.*, t. **35**, p. 360.
73. Relations entre les groupements fonctionnels en positions éloignées. Imines. (En collaboration avec M. HOULLON). — *C. R.*, t. **142**, p. 1.541.
74. Lactonisation des acides 2.2-diméthylés-3.4 non saturés. (En collaboration avec M. COURTOT). — *Bull. Soc. Chim.*, t. **35**, p. 580.
75. Migration du carboxyle. Id. — *Bull. Soc. Chim.*, t. **35**, p. 589.
76. Relations entre les groupements fonctionnels en positions éloignées. Décaméthylène-imine. (En collaboration avec M. HOULLON). — *C. R.*, t. **143**, p. 361.
77. Réponse à M. VOERMANN. — *Bull. Soc. Chim.*, t. **35**, p. 666.
78. Sur les acides-aldéhydes γ . (En collaboration avec M. COURTOT). — *Bull. Soc. Chim.*, t. **35**, p. 989.
79. Sur les anhydrides d'acides bibasiques. (En collaboration avec M. HOULLON). — *Bull. Soc. Chim.*, t. **35**, p. 199
80. Sur les acides 2.6-dicétopiméliques. (En collaboration avec M. H. GAULT). — *Bull. Soc. Chim.* (4), t. **1**, p. 75.

81. Sur les acides pyrane-dicarboniques (en collaboration avec M. GAULT). — *Bull. Soc. Chim.*, t. **1**, p. 129.
82. Stéréo-isomérisie dans les acides non saturés acycliques. (En collaboration avec M. P. BAGARD). — *Ann. Chim. Phys.* (8), t. **11**, p. 111; et *Physikalisch-chemisches Centralblatt*. t. **IV**, p. 599.
83. Sur les cétones chloréthylées et vinylées acycliques. Méthode de synthèse des 4-alcoyl-quinoléines. (En collaboration avec M. M. MAIRE). — *C. R.*, t. **144**, p. 93.
84. Fixation des dérivés sodés sur les cétones vinylées. Id. — *C. R.*, t. **144**, p. 572.
85. Synthèse au moyen des dérivés organo-métalliques mixtes du zinc. Cétones non saturées acycliques. Id. — *C. R.*, t. **145**, p. 73.
86. Sur la constitution des dérivés organo-métalliques mixtes du magnésium. — *Bull. Soc. Chim.*, t. **1**, p. 610.
87. Synthèses au moyen des dérivés organo-métalliques mixtes du zinc. Constitution des cétones acétoxyées. — *C. R.*, t. **145**, p. 1.285.

1908

88. Cétones-alcools- β, α, α -dialcoylées. Synthèses au moyen des dérivés organo-métalliques mixtes du zinc. (En collaboration avec M. HERMAN). — *C. R.*, t. **146**, p. 479.
89. Sur les alcoyl-vinyl-cétones et les cétones chloréthylées correspondantes. (En collaboration avec M. MAIRE). — *Bull. Soc. Chim.*, t. **3**, p. 625.
90. Sur les cétones-alcools- β, α, α -dialcoylées. Migration sous l'influence des alcalis. (En collaboration avec M. HERMAN). — *C. R.*, t. **146**, p. 700.
91. Synthèses au moyen des cétones chloréthylées et vinylées. (En collaboration avec M. MAIRE). — *Bull. Soc. Chim.*, t. **3**, p. 413.
92. Fixation des amines sur la double liaison des cétones vinylées. Id. — *Bull. Soc. Chim.*, t. **3**, p. 543.
93. Id. — 4-alcoyl-quinoléines. Id. — *Bull. Soc. Chim.*, t. **3**, p. 658.
94. Sur les 4-alcoyl-quinoléines. Mécanisme des réactions de DOEBNER et MILLER. Id. — *Bull. Soc. Chim.*, t. **3**, p. 667.
95. Sur les cétones-alcools- β, α, α -dialcoylées. Transpositions par déshydratation. (En collaboration avec M. HERMAN). — *C. R.*, t. **146**, p. 1.326.
96. Recherches sur les céto-acides bibasiques, (En collaboration avec M. H. GAULT). — *C. R.*, t. **147**, p. 198.

1909

97. Produits de saponification de l'éther dioxalsuccinique. (En collaboration avec M. H. GAULT). *C. R.*, t. **148**, p. 176.
98. Id. — Acide isopyromucique. (En collaboration avec M. H. GAULT). — *C. R.*, t. **148**, p. 914.

99. Synthèses au moyen des dérivés organo-métalliques mixtes du zinc. Acides cétoniques et dicétones acycliques. (En collaboration avec M. A. KOEHLER). — *C. R.*, t. **148**, p. 489 et *Bull. Soc. Chim.*, t. **5**, p. 631.
100. Cyclisation des dicétones. Id. — *C. R.*, t. **148**, p. 1.401.
101. Sur la lactonisation des acides-alcools. Id. — *C. R.* t. **148**, p. 1.772.
102. Cétones-alcools et cétones non saturées acycliques. (En collaboration avec M. MAIRE). — *Ann. Chim. Phys.* (8), t. **15**, p. 556.
103. Sur les cétones-alcools β, α, α -dialcoylées. (En collaboration avec M. HERMANN). — *Ann. Chim. Phys.* (8), t. **17**, p. 371.

1910

104. Synthèses au moyen des dérivés organo-métalliques mixtes du zinc. Acides cétoniques acycliques. (En collaboration avec M. KOEHLER). — *Bull. Soc. Chim.* (4), t. **7**, p. 215.
105. Sur les cétones-alcools β, α, α -dialcoylées. (En collaboration avec M. I. HERMAN). — *Ann. Chim. Phys.* (8), t. **20**, p. 173.
106. Réduction des acides cétoniques-acycliques. (En collaboration avec M. KOEHLER). Lactonisation des acides-alcools. — *Bull. Soc. Chim.* (4), t. **7**, p. 410.
107. Réduction des dicétones acycliques. (En collaboration avec M. KOEHLER). — *Bull. Soc. Chim.* (4), t. **7**, p. 416.
108. Sur la cyclisation des acides cétoniques. (En collaboration avec M. KOEHLER). — *Bull. Soc. Chim.* (4), t. **7**, p. 710.
109. Sur la cyclisation des dicétones acycliques. (En collaboration avec M. KOEHLER). — *Bull. Soc. Chim.* (4), t. **7**, p. 655.

1911

110. Action des chlorures des acides α -alcoylés sur les dérivés organo-métalliques mixtes du zinc. (En collaboration avec M. PICARD). — *C. R.*, t. **152**, p. 268.
111. Id. — *C. R.*, t. **152**, p. 446.
112. Sur l'éther chloro-éthoxyacétique. Son emploi dans la synthèse des acides-alcools α . (En collaboration avec M. PICARD). — *C. R.*, t. **152**, p. 960.
113. Sur les céto-diacides acyliques. (En collaboration avec M. H. GAULT). — *Bull. Soc. Chim.* (4), t. **9**, p. 451, 458 et 588.
114. Sur les acides céto-glutariques et les acides-aldéhydes de la série succinique. — *C. R.*, t. **153**, p. 71.
115. Sur les cétones-alcools- β, α, α -dialcoylées. (En collaboration avec M. I. HERMAN). — *Ann. Chim. Phys.* (8), t. **23**, p. 522.
116. Sur les dérivés organo-métalliques mixtes du zinc et leur emploi dans la synthèse organique. Conférence. — *Bull. Soc. Chim.* (4), t. **9**,

1912

117. Synthèses au moyen des dérivés organo-métalliques mixtes du zinc, cycloacétals mixtes. — *C. R.*, t. **154**, p. 596.

118. *Id.* — Aldéhydes. — *C. R.*, t. **154**, p. 1.086.
 119. Action des chlorures α -alcoylés sur des dérivés organo-zinciques mixtes. (En collaboration avec M. PICARD). — *A.* (8), t. **25**, p. 253.
 120. Acides α -alcoxy-alcoylacétiques. *Id.* — *Bull. Soc. Chim.* (4), t. **11**, p. 537.
 121. Action des chlorures α -alcoylés sur les dérivés organo-zinciques mixtes. *Id.* — *A.* (8), t. **26**, p. 258.
 122. Synthèses au moyen des dérivés organo-zinciques mixtes. Cétones α -halogénées. — *C. R.*, t. **155**, p. 46.
 123. *Id.* — Cétones polyhalogénées. Constitution de la trichloracétone. — *C. R.*, t. **155**, p. 1.252.

1913

124. Migration du chlore dans les cétones halogénées. — *C. R.*, t. **156**, p. 793.
 125. Sur l'acide-aldéhyde succinique (avec M. CARRIÈRE). — *C. R.*, t. **156**, p. 239.
 126. Caractérisation des cétones halogénées. — *C. R.*, t. **156**, p. 1.549.
 127. Synthèses au moyen des dérivés organo-zinciques mixtes. Préparation des acides α -cétoniques. — *C. R.*, t. **157**, p. 1.440.

1914

128. Synthèses au moyen des dérivés organo-zinciques mixtes. Dicétones 1.4-acycliques. — *C. R.*, t. **158**, p. 504.
 129. Cyclisation des dicétones-1.4. — *C. R.*, t. **158**, p. 708.
 130. Dérivés hydroxylaminiques des dicétones-1.4. — *C. R.*, t. **158**, p. 1.666.
 131. Synthèses au moyen des dérivés organo-zinciques mixtes. Aldéhydes. — *Bull. Soc. Chim.* (4), t. **15**, p. 661.
 132. *Id.* — Cétones α -chlorées. — *Bull. Soc. Chim.* (4), t. **15**, p. 666.
 133. *Id.* — Cétones polyhalogénées. — *Bull. Soc. Chim.* (4), t. **15**, p. 728.

1915

134. Sur la caractérisation des cétones chlorées. — *Bull. Soc. Chim.* (4), t. **17**, p. 425.

1916

135. Synthèses au moyen des dérivés organo-zinciques mixtes. Préparation des acides α -cétoniques. — *Bull. Soc. Chim.* (4), t. **19**, p. 40.

1920

136. Action de l'hydrazine sur les dicétones-1,4 acycliques. — *C. R.*, t. **170**, p. 1.324.
 137. Action des hydrazines substituées sur les dicétones-1,4. *C. R.*, t. **171**, p. 34.

1921

138. Dérivés des dicétones-1.4 et semicarbazides. — *C. R.*, t. **172**, p. 221.
139. δ -Dicétones acycliques. — *C. R.*, t. **173**, p. 313.

1922

140. Action du chlorure de thionyle sur les acides α -hydroxylés. (En collaboration avec M^{lle} M. MONTAGNE). — *C. R.*, t. **174**, p. 1.173-1.553.
141. Synthèses au moyen des dérivés organozinciques mixtes. Propylglyoxal. — *C. R.*, t. **175**, p. 1.216.

1924

142. Sur les α -dicétones. (En collaboration avec M^{lle} M. MONTAGNE). — *C. R.*, t. **180**, p. 1.345.
143. Passage des δ -dicétones aux composés pyridiques. (En collaboration avec M^{lle} M. MONTAGNE). — *C. R.*, t. **180**, p. 1.750.
144. Nouvelle synthèse de l' α -*n*-propylpyrrolidine. (En collaboration avec M. E. CORNILLOT). — *C. R.*, t. **178**, p. 186, p. 1.617.

1925

145. Transformation des dialcoylcyclohexénones en dialcoylbenzènes. (En collaboration avec M^{lle} M. MONTAGNE). — *C. R.*, t. **181**, p. 122.

1926

146. Recherches sur la transposition des groupements fonctionnels. (En collaboration avec M. L. MILLIOTIS). — *C. R.*, t. **181**, p. 122.

1927

147. Sur la constitution des chlorures d'acides α -acétoxylés. (En collaboration avec M. HERZOG). — *C. R.*, t. **184**, p. 1.332.
-

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 28 FÉVRIER 1941.

Présidence de M. G. DUPONT, Président.

Le Procès-verbal de la séance précédente est adopté.

Sont nommés Membres de la Société :

MM. EVARD, DROUILLY, THOMAS et l'INSTITUT de CHIMIE de la FACULTÉ des SCIENCES de PARIS.

Sont présentés pour être nommés Membres de la Société :

M. LAPLACE (Georges), Ingénieur-Chimiste E. P. C. I., 6, rue de la Grange, Montgeron (Seine-et-Oise), présenté par MM. LEBEAU et GUÉRIN.

USINES CHIMIQUES des LABORATOIRES FRANÇAIS à Romainville (Seine), présenté par MM. PENAU et DELABY.

M. BOURSTYN (Maurice) Ingénieur-chimiste E. P. C. I., 61, rue d'Hauteville. Paris, (10^e), présenté par MM. CHARLOT et BELOT.

Les plis cachetés suivants ont été déposés :

N° 830, le 17 février par M. R. QUELET ; n° 831, par M. R. LOISY.

La Société a reçu :

Mécanisme de l'attaque sulfurique de quelques produits arsénicaux simples. Thèse de doctorat ès sciences physiques, par M. G. PETIT, 1941, Paris, Masson et Cie, éditeurs.

Contribution à l'étude de la réduction des oxydes de fer en présence de substances étrangères, par M. F. OLMER, Docteur ès Sciences physiques de l'Université de Strasbourg, 1941. Imprimerie A. Roy, Lyon.

Le bois carburant. Appendice au livre La distillation du bois, par M. G. DUPONT, Professeur à la Sorbonne, Paris, Gauthier-Villars, 1941.

A la demande de M. Loisy, le Président ouvre les plis cachetés suivants qui seront publiés au *Bulletin*.

N° 816 déposé le 1^{er} avril 1940. I. *Note sur le principe d'une méthode d'étude de la porosité.* II. *Sur la nature de l'absorption de l'eau par les charbons actifs.*

N° 847 déposé le 1^{er} avril 1940. I. *Sur la conservation des charbons actifs humides en présence d'oxygène.* II. *Recherches sur le point de transformation des charbons actifs humides entre les limites de la température ambiante.*

N° 827 déposé le 26 juin 1940. *Sur la fusion de l'eau et du benzène fixé sur deux corps poreux.*

Présidence de M. L. HACKSPILL, vice-président.

Le Président donne la parole à M. G. DUPONT, pour une conférence *Sur les carburants de remplacement*. Cet exposé de grande actualité où les travaux du conférencier entraînent pour une grande part a été suivi avec un très vif intérêt par l'assistance. De nombreux applaudissements soulignèrent les remerciements que le Président de la séance adressa à M. Dupont.

Cette conférence paraîtra prochainement dans notre *Bulletin*.

SÉANCE DU VENDREDI 14 MARS 1941.

Présidence de M. G. DUPONT, Président.

Le Procès verbal de la Séance précédente est adopté :

Sont nommés membres : MM. LAPLACE et BOURSTYN et les USINES CHIMIQUES DES LABORATOIRES FRANÇAIS.

Est présenté pour être nommé Membre :

M. POINTET (René), 101, avenue de Gennevilliers, Villeneuve-la-Garenne (Seine), présenté par MM. R. DELABY et G. CHAMPETIER.

M. J. A. GAUTIER expose l'action halogénante de l'oxychlorure de phosphore sur quelques amino-éthanols à azote nucléaire.

L'oxychlorure de phosphore se comporte comme halogénant vis-à-vis du chlorure de pyridinium-éthanol, qu'il transforme en chlorure de β -chloréthylpyridinium par échange de l'hydroxyle alcoolique contre un atome de chlore. On réalise encore aisément le même échange par estérification directe à l'aide de ClH .

L'halogénéation par POCl_3 rapproche la base pyridinium-éthanol de la choline ; une réaction identique s'observe cependant dans le cas d'amino-éthanols cycliques qui s'écartent du type choline par la trivalence de leur atome d'azote (hydroxyéthyl- α -pyridone).

L'aptitude à l'halogénéation mise ainsi en évidence permet d'accéder aux pyridiniums et aux α -pyridones N-chloroalcoylés à atome d'halogène terminal.

M. J. AMIEL apporte une *Contribution à l'étude du moment magnétique de l'ion cuivrique*.

M. J. AMIEL, reprenant l'étude du paramagnétisme des solutions aqueuses de chlorure, sulfate, nitrate de cuivre bivalent, à 20° C, montre que cette méthode ne permet pas d'atteindre le moment magnétique des ions Cu^{++} à cause des phénomènes d'hydratation.

Ceci est en accord avec les travaux antérieurs de M. Amiel sur le magnétisme de certains cupritétrachlorures organiques. L'hydratation variant avec la température, les mesures qui avaient été faites pour rechercher si la loi de Weiss est valable pour ces solutions sont illusoire.

Un mémoire détaillé paraîtra ultérieurement au *Journal de Physique et le Radium*.

M. A. BOULLÉ fait une communication sur les métaphosphates de calcium.

Les métaphosphates de calcium étudiés sont :

1° Les métaphosphates insolubles provenant de la déshydratation de l'orthophosphate monocalcique ;

2° Le trimétaphosphate obtenu par l'intermédiaire du sel d'argent correspondant ;

3° Le métaphosphate amorphe résultant de la précipitation de $(\text{NO}_3)_2\text{Ca}$ par l'hexamétaphosphate de sodium (sel de GRAHAM).

L'analyse thermique différentielle et les spectres de poudres montrent que la calcination de ces divers produits conduit toujours à haute température à une même variété : le métaphosphate B insoluble. Le point de fusion de ce corps a été précisé : la trempe du liquide donne un verre dont le recuit a été étudié.

L'hydrogénation de l'acétylène ;
par MM. DUPONT et LOMBARD.

Les auteurs rappellent les travaux de Sabatier et Senderens et divers autres expérimentateurs sur le sujet. Après avoir remarqué que la réaction est difficile à réaliser en grand en raison de la grande quantité de chaleur dégagée, les auteurs indiquent pour éliminer cette chaleur un procédé qui consiste à diluer le mélange d'hydrogène et d'acétylène dans un volume quadruple des gaz ayant déjà réagi.

Le gaz obtenu contient 90 0/0 de l'acétylène et de l'hydrogène mis en œuvre ; sa composition moyenne est :

C_2H_6 60 0/0 ; H_2 18 0/0 ; carbures divers 22 0/0.

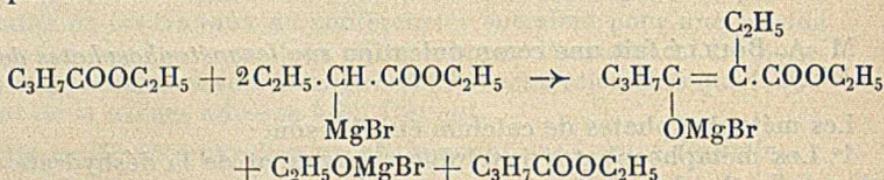
Condensation des éthers α -bromés avec les éthers-sels en présence de magnésium ; par M^{lle} Marthe MONTAGNE et M. Maurice ROCH.

En condensant l' α -bromobutyrate d'éthyle avec le butyrate d'éthyle absolu et le magnésium, on prépare l'ester butyryl-butyrrique avec un rendement très supérieur à celui que donnent les condensations de Zeltner (*Ber.*, 1908, **41**, 589). Mais la réaction s'accompagne de la réduction d'environ 10 0/0 de l'ester β -cétonique en éthyl-2-hydroxy-3-hexanoate d'éthyle ; ces 2 corps sont inséparables par distillation.

Si on ajoute du chlorure de butyryle au produit de la condensation magnésienne, avant hydrolyse, on aboutit à un mélange d'ester

dibutyrylbutyrique et d'éthyl-2-butyroxy-3-hexanoate d'éthyle. Par hydrolyse sulfurique, à froid, le premier de ces corps donne de l'ester α -butyrylbutyrique parfaitement pur, le second reste inaltéré.

Il est probable que la condensation magnésienne fait intervenir le groupe éther-sel du butyrate d'éthyle ; on peut la représenter par le schéma :



Contrairement aux indications de Hahn et Lapworth (*C. R.*, 1903, **11**, 344), le bromacétate d'éthyle dans l'acétate d'éthyle, réagit avec le magnésium en donnant de l'acétylacétate d'éthyle ; le bromacétate d'éthyle se comporte donc comme le chloracétate d'éthyle étudié par Sommelet et Hamel (*Bull. Soc. Chim.*, 1921, **29**, p. 545).

SÉANCE DU VENDREDI 28 MARS 1941.

Présidence de M. FAURÉ-FRÉMIET, *Président*
de la Société de Chimie Physique.

Le procès verbal de la Séance précédente est adopté.

Est nommé Membre: M. POINTET.

Sont présentés pour être nommés Membres :

MM. HUBERT (Jean), Docteur en Pharmacie, 50, boulevard de Port-Royal, Paris (5^e), présenté par MM. DELABY et CHARONNAT.

M. PELOU (Maurice), Ingénieur des Arts et Manufactures, Rédacteur en Chef de « Science et Industrie », 5, rue Catulle Mendès, Paris (17^e), présenté par MM. PALFRAY et SABETAY.

M. MICHEL (Serge), Ingénieur I. C. P., Villa d'Ormesson, Choisy-le-Roi (Seine), présenté par MM. LEBEAU et H. P. GUÉRIN.

La Société a reçu les ouvrages suivants :

La technique des Industries Chimiques, n° 291 bis, Science et Industrie, 29, rue de Berri, Paris, présenté par M. R. DELABY, Secrétaire Général.

Le mirage de l'Iode, par M. L. M. BERNARD. Préface de M. G. ROCHÉ. Société d'Éditions Géographiques, Maritimes et Coloniales. Paris 1939.

La Chimie Economique, par M. L. M. BERNARD, Rousseau et Cie Editeurs, Paris 1934.

Le PRÉSIDENT donne la parole à M. G. PETIT pour une première conférence sur la *Cinétique chimique: Théorie du processus chimique simple*, puis à M. M. LETORT pour une deuxième conférence également sur la *Cinétique chimique, Analyse du mécanisme de la Réaction globale*.

Ces deux exposés extrêmement clairs et fortement documentés furent suivies avec le plus grand intérêt par les membres de la *Société de Chimie Physique* et de la *Société Chimique de France* et donnèrent lieu à d'importantes discussions. Les chaleureux applaudissements soulignèrent les remerciements que le Président de la Société de Chimie Physique adressa aux deux Conférenciers.

Ces conférences seront publiées au *Bulletin*.

Société chimique de France. — Section de Bordeaux

SÉANCE DU 30 JANVIER 1941

Présidence DE M. GÉNEVOIS, Vice-Président.

Sur la préparation du chlorure d'éthylmercure ;
par MM. G. VITTE et P. MESNARD.

Deux méthodes ont été employées pour la préparation du chlorure d'éthylmercure : celle de Maynard (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1932, 54, 2108), et celle de Frankland et Duppa (*Lieb. Ann.*, 1864, 130, 105).

La première consiste à faire réagir de l'iodure d'éthyle sur du mercure : elle n'a donné que des résultats peu satisfaisants.

La seconde au contraire a conduit à des rendements intéressants, le chlorure d'éthylmercure est préparé par action du chlorure de mercure-II sur le mercure-diéthyle.

Préparation du mercure-diéthyle : on fait réagir l'iodure d'éthyle sur l'amalgame de sodium en présence d'acétate d'éthyle : le dérivé organo-mercurique est additionné d'eau distillée et entraîné à la vapeur par chauffage au bain d'huile à 120°. Il est purifié par agitation avec une solution alcoolique d'hydroxyde de potassium à 20 0/0, lavage à l'eau distillée, enfin par distillation.

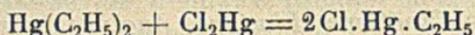
66 g. diiodure d'éthyle ont fourni 17 g. de mercure-diéthyle pur (rendement : 31 0/0) celui-ci se présente sous la forme d'un liquide huileux incolore, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, très soluble également dans les hydrocarbures.

Eb : 159°

d_{25}^4 : 2,42346

n_D^{25} : 1.55990

Préparation du chlorure d'éthylmercure: on condense ce mercure-diéthyle avec le chlorure de mercure-II d'après l'équation :



les deux substances étant au préalable dissoutes dans l'alcool à 95° et le chlorure de mercure-II se trouvant en léger excès par rapport à la quantité calculée, Il précipite des cristaux blancs de chlore d'éthylmercure ; on les purifie par dissolution dans l'eau à l'ébullition, filtration et refroidissement.

Avec 20 g. de mercure-diéthyle les auteurs ont obtenu 24 g. de chlorure (rendement : 51 0/0).

A partir de l'iodure d'éthyle le rendement est de 16 0/0. Les cristaux fondent à 190°, ils sont sublimables.

Ils sont très solubles dans l'alcool bouillant, peu solubles dans l'alcool froid et dans l'éther, peu solubles dans les hydrocarbures.

L'huile de tournesol ; par M. R. TRUCHET.

Les essais effectués au Centre de Recherches Agronomiques du Sud-Ouest et au Laboratoire National des Matières Grasses de la Faculté des Sciences de Bordeaux, peuvent être résumés dans le tableau suivant :

Tournesol (Soleil) *Helianthus uniflorus* de Russie

	Variété à graine noire	Variété à graine grise
Semences.....	6 avril 1940	6 avril 1940
Récolte.....	début Septembre	mi-août
Poids de graines semées (par hectare).....	3 kg 800	3 kg 800
	(47.000 pieds env.)	(47.000 pieds env.)
Poids de graines récoltées (*) (par hectare) ...	660 kg	660 kg
Teneur en eau des graines.....	9 0/0	8 0/0
Teneur en huile de la graine totale (amande + cosse) (**).....	26,7	26,0
Rendement en huile par hectare.....	176 kg	172 kg
Indice d'acide de l'huile fraîche (en acide oléique).....	0,45 0/0	0,33 0/0
Indice d'acide de l'huile préparée depuis 2 mois (en acide oléique).....	1,85	1,55
Indice de saponification.....	191	190
Indice d'iode.....	123	121

(*) Le quart de la récolte environ a été mangé par les moineaux.

(**) La graine se compose de poids égaux d'amande et de cosse.

L'huile obtenue a une odeur caractéristique, qui disparaît par entraînement à la vapeur d'eau (désodorisation industrielle). Son acidité est si faible qu'elle peut être utilisée directement pour la consommation, sans neutralisation préalable. Bien que l'huile de Tournesol soit une huile demi-siccative, elle conserve ses qualités pendant plusieurs mois sans prendre de mesures de conservation particulières.

Les rendements obtenus : 175 kg. de graines, ou 4,6 kg. d'huile par kg. de graines semées, sont comparables, mais supérieurs, à ceux indiqués pour les cultures russes (5.306.000 hectares cultivés

en 1932, rendement par hectare : 600 kg. en 1933, 440 kg. en 1932, 550 kg. en 1931, 580 kg. en 1930). Pourtant, le champ d'expérience était un terrain pauvre (56 0/0 de cailloux, 44 0/0 de terre fine).

L'huile, qui a été extraite au laboratoire par un solvant, peut aussi être obtenue par pression à froid ou par pression à chaud. Dans le premier cas, l'huile est directement comestible. Dans le second, elle convient aux usages industriels (formation de savons durs). Enfin, l'huile hydrogénée peut être utilisée pour fabriquer la margarine.

En résumé, l'huile de Tournesol peut être utilisée pour combattre la disette des matières grasses. Le Tournesol (soleil) donne dans le Sud-Ouest, des rendements intéressants, même en terrain pauvre. Il faut donc encourager sa culture, en particulier dans les terres ou les autres cultures viennent mal, et en bordure des champs. Il importe de cultiver des variétés hâtives que l'on peut récolter au mois d'août afin de ne stocker que des graines bien sèches, (telle que la variété à graine grise). On évite ainsi des fermentations qui provoquent toujours une altération profonde de l'huile.

La tige du Tournesol peut servir à préparer du papier [Wiesner, die Rohstoffe des planfenreichen II, 480].

Incinérée, elle laisse un résidu riche en carbonate de potassium (exportation hongroise en 1905; 2000 tonnes de CO_3K_2).

Le tourteau a une valeur alimentaire intermédiaire entre celui de lin et celui de coton.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 25. — Synthèse de dérivés aromatiques polynucléaires à structure linéaire. Dérivés de l'heptacène et de l'octacène; par M. Ch. MARSCHALK.

(19.11.1940.)

Ensemble de détails expérimentaux relatifs à la synthèse de dérivés de l'heptacène et de l'octacène linéaire. Suite aux travaux antérieurs de l'auteur (voir bibliographie (1), (2), (3), (4)).

Les synthèses sont basées sur des condensations d'anhydrides, o-dicarboniques de la série naphthalénique et anthracénique avec l'hydroquinizarine et l'hydro-naphtoquinizarine.

Les constitutions sont essentiellement basées sur les analogies existant d'une part entre ces synthèses et les transformations des produits qui en résultent, d'autre part entre les synthèses et les réactions correspondantes dans les séries de l'hexacène et surtout de pentacène, réactions dont le mécanisme a été établi avec certitude.

On décrit la préparation d'un certain nombre de poly-quinones et de poly-oxyquinones des séries du pentacène, de l'heptacène et de l'octacène.

Le carbure fondamental de la série heptacénique n'a pas encore été préparé. Par contre deux dihydroheptacènes isomères sont décrits. L'un, bleu violet et instable, ressemble au pentacène et est décrit comme dihydro-5.18-heptacène, l'autre orangé et stable, procédant du par transformation thermique, est apparenté au naphtacène: sa constitution est vraisemblablement celle d'un dihydro-6.17-heptacène.

A la suite de nos recherches dans la série du pentacène linéaire (1), nous avons été amenés à appliquer les mêmes méthodes de synthèse à la préparation de dérivés oxyquinoniques d'acènes supérieurs encore inconnus à cette époque.

Le présent mémoire contient les données expérimentales concernant essentiellement les séries de l'heptacène et de l'octacène. Une note antérieure (2) en contenait les généralités qui ont été complétées depuis par une communication au 18^e Congrès de Chimie Industrielle (3) et par une autre qui concerne spécialement nos recherches dans la série de l'hexacène et une synthèse de l'hexacène lui-même (4).

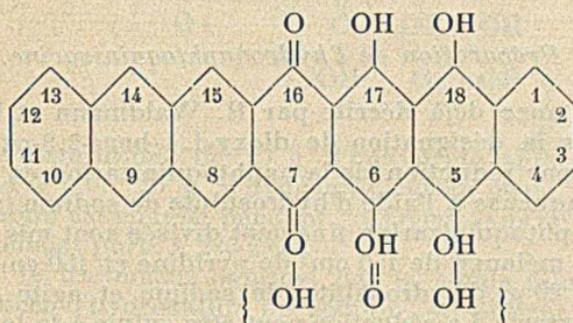
Nous renvoyons à ces travaux pour les considérations d'ordre général et théorique. A la même occasion, nous demandons la publication du pli cacheté n° 788 du 17 juin 1939 dans lequel nous avons pris date d'une série de nouvelles synthèses basées sur l'emploi d'anhydrides d'acides tétracarboniques symétriques, tels que les anhydrides pyromelliques et anthracène-tétracarboniques-2.3.6.7 permettant la préparation d'autres dérivés de l'heptacène et celle d'acènes supérieurs à 9 et 11 noyaux benzéniques.

Les circonstances extérieures nous ont obligé à interrompre ces recherches, ainsi que celles qui ont trait à une nouvelle réaction de sulfuration des « acènes », réaction que nous avons déjà signalée brièvement (5).

Nous espérons qu'il nous sera possible de continuer ces études en temps opportun.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Tétraoxy-heptacène-quinone (I) (5.18.6.17.7.16).



Le mode opératoire pour cette condensation et les préparations analogues qui seront décrites par la suite, est le même que celui qui a servi à la préparation de la tétraoxy-hexacène-quinone (voir 6).

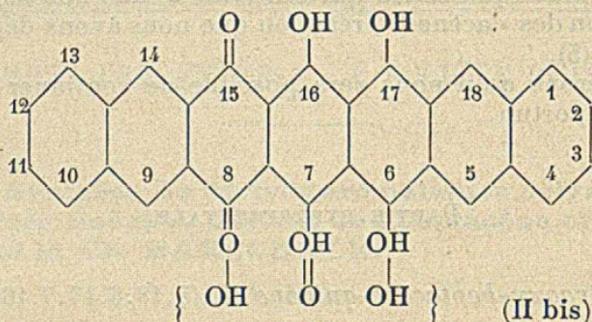
Un mélange intime de 19 g d'anhydride anthracène-dicarbonique-2.3, de 19 g d'hydroquinizarine et de 1,9 g de chlorure d'aluminium anhydre est chauffé pendant 50 minutes dans un bain métallique porté préalablement à 280-290°.

Après broyage et épuisement du produit dans la réaction par la lessive de soude diluée, traitement du résidu insoluble par 600 cm³ de nitrobenzène à reflux, et filtration à 150°, on obtient sur le filtre un produit cristallin très peu soluble dans le nitrobenzène (Rendement = 25 g.).

Pour l'analyse, il a été cristallisé deux fois dans 2500 parties de nitrobenzène.

La tétraoxy-heptacène-quinone ainsi obtenue forme de petites aiguilles brun violacé. Très peu soluble dans les solvants organiques habituels, elle donne dans le nitrobenzène bouillant une solution violet rouge.

Les solutions sulfuriques et sulfoboriques bleu vert et vert bleu donnent par précipitation sur la glace des flocons brun violacé qui virent au bleu-marine avec la lessive de soude. L'addition d'hydro-sulfite de sodium produit un virage de la suspension alcaline au bordeaux violacé, sans formation de cuve.

Tétraoxy-heptacène-quinone (II) (6.17.7.16.8.15).a) *Préparation de l'hydronaphtoquinizarine.*

Cette substance déjà décrite par H. Waldmann et H. Mathio-wetz (7) sous la désignation de dioxy-1.4-benz-2.3-oxanthrone a été préparée par réduction de la naphtoquinizarine en suspension pyridinique aqueuse à l'aide d'hydrosulfite de sodium (voir 8).

10 g de naphtoquinizarine finement divisée sont mis en suspension dans un mélange de 150 cm³ de pyridine et 150 cm³ d'eau.

On ajoute 20 g d'hydrosulfite de sodium et agite en absence d'air au bain-marie. La réduction peut être suivie à la loupe (disparition complète des particules rouge orangé, formation de petites aiguilles jaunes). La solution sulfurique du produit final est jaune orangé.

On dilue par l'eau, filtre, lave et sèche (Rendement 9,7 g.).

b) *Condensation de l'hydronaphtoquinizarine avec l'anhydride-naphtalène-dicarbonique-2.3.*

La condensation est faite dans les conditions habituelles sur mélange intime de 2 g d'hydro-naphto-quinizarine, 3 g anhydride-naphtalène-dicarbonique-2.3 et de 0,2 g. de chlorure d'aluminium anhydre.

On opère durant 1 heure à 280-285°. Le produit brut lavé à la soude diluée (2,7 g.) est cristallisé dans le nitrobenzène. Rendement 1,3 g. Pour l'analyse, 0,2 g. sont recristallisés de 1,5 l. de nitrobenzène.

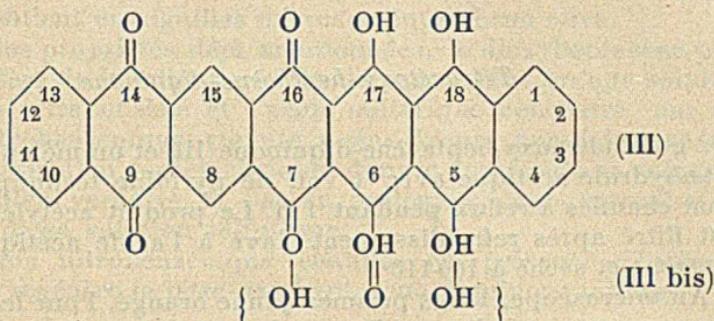
Pour C₃₀H₁₆O₆ Calculé C 76,27 H 3,38 Trouvé C 76,03 H 3,61

Le produit ainsi obtenu à reflet métallique vert est composé de longs prismes microscopiques bruns.

Sa solution sulfurique vert bleu coulée sur glace donne un précipité brun rouge. Le spectre de sa solution xylénique est très voisin de celui de la tétraoxy-hexacène-quinone, mais un peu décalé vers le rouge (9). Ce fait plaide en faveur de la structure II bis. Sa solution sulfoborique vert bleu montre deux bandes d'absorption dans le rouge et l'orangé.

Solution nitrobenzénique rouge bleuté, il ne se laisse pas couvrir par l'hydrosulfite alcalin.

Tétraoxy-heptacène-diquinone (5.18.6.17.7.16.9.14).



Un mélange intime de 20 g d'anhydride anthraquinone dicarbonique-2.3 (10), 20 g d'hydroquinizarine et de 2 g de chlorure d'aluminium est chauffé pendant 1/2 heure dans un bain métallique préalablement porté à 280-290°.

Après le traitement habituel par la soude diluée en présence d'une pincée d'hydrosulfite de sodium, on obtient 25 g. d'un produit brut dont 1 g cristallisé dans un litre de nitrobenzène donne 0,82 g de cristaux bruns.

On obtient une substance cristallisée et suffisamment pure pour les transformations suivantes en traitant 10 g. de produit brut par 200 cm³ de nitrobenzène en présence de 2 cm³ d'hydrate d'hydrazine à l'ébullition pendant 1/4 heure.

On filtre à 110°, lave avec un peu de nitrobenzène, puis à l'alcool. Rendement: 9,4 g.

La tétraoxy-heptacène-diquinone pure cristallise du nitrobenzène en longs prismes bruns, la couleur de sa solution nitrobenzénique est violet bleu, cette coloration est indépendante de la nature du solvant, sa solution dans le diphenyle bouillant a la même couleur.

Lorsqu'on précipite sa solution sulfurique vert bleu sur glace, on obtient un précipité bordeaux brun ou brun rouge qui vire au bleu avec la lessive de soude sans toutefois se dissoudre. Par addition d'hydrosulfite de sodium, on obtient une cuve bleue qui teint le coton en un violet bleu terne sans intérêt.

Nous avons observé que le précipité amorphe brun rouge susmentionné lavé à neutralité, puis à l'alcool et séché à basse température se transformait par un broyage prolongé en milieu acétique glacial en petites aiguilles violettes microscopiques.

Nous croyons être en présence d'un phénomène de chromoisomérisation; les réactions de la substance initiale sont les mêmes: par précipitation de sa solution sulfurique sur glace, on obtient un précipité brun rouge, et par recristallisation du nitrobenzène ou du diphenyle, les prismes bruns du produit de départ. La transformation est donc réversible.

Il est possible d'admettre, à titre d'hypothèse, qu'il y ait un rapport entre ces phénomènes et des isomérisations éventuelles en déri III \rightleftharpoons III bis.

Pour $C_{36}H_{14}O_8$ Calculé C 71,71 H 2,78 Trouvé C 72,00 H 2,73

Tétracétoxy-heptacène-diquinone.

2 g de tétraoxy-heptacène-diquinone (III) et un mélange de 1 vol. d'anhydride acétique avec 4 vol. de pyridine technique anhydre sont chauffés à reflux pendant 1 h. Le produit acétylé brun jaune est filtré après refroidissement, lavé à l'acide acétique, puis au benzène et séché à 100-110°.

Au microscope, longs prismes jaune orangé. Pour le dosage des groupements acétyles, on dissout dans l'acide sulfurique concentré au bain-marie, coule dans l'eau glacée, filtre, lave et pèse le résidu insoluble, la tétraoxy-heptacène-diquinone régénérée.

1,6016 g de dérivé acétylé donnent 1,2014 g de produit d'hydrolyse, soit 75,01 0/0.

Après réacétylation, 0,7000 donnent 0,5260 g, soit 75,1 0/0. Théorie pour le tétracétate $C_{36}H_{22}O_{12}$: 74,92 0/0.

La tétra-oxy-heptacène-diquinone purifiée par acétylation et hydrolyse, cristallise en longs prismes bruns. Leur solution sulfurique vert bleu vire au bleu vert par addition d'acide borique, elle est caractérisée par deux bandes d'absorption dans la partie orangée et rouge du spectre; décalées vers le violet par rapport au spectre de II.

Dioxy-heptacène-triquinone (IV).

Cette substance a été obtenue par oxydation de la tétraoxy-heptacène-diquinone en suspension alcaline aqueuse par un courant d'air, de façon tout à fait analogue à la préparation de la dioxy-pentacène-diquinone (II).

Nous avons déjà insisté sur le parallélisme entre les transformations de la tétraoxypentacène-quinone et celles de la tétraoxy-heptacène-diquinone (3) que nous allons décrire.

Selon que l'on se base sur la formule III ou III bis et suivant le point d'attaque de l'oxydation, plusieurs isomères sont possibles, nous nous abstenons donc d'en donner une formule. Il est certain qu'elle diffère de III ou III bis par la transformation d'une paire d'oxyhydriles en para en un groupement quinonique, car à la réduction elle régénère la matière première et par oxydation elle se laisse transformer en tétraquinone V.

1,3 g de tétraoxy-heptacène-diquinone pure sont mis en pâte par précipitation de sa solution dans le monohydrate sur glace. On filtre, lave à neutralité, réempâte à l'eau, passe par un tamis fin, complète la suspension à environ 500 cm³ et ajoute 40 cm³ de lessive de soude à 30 0/0.

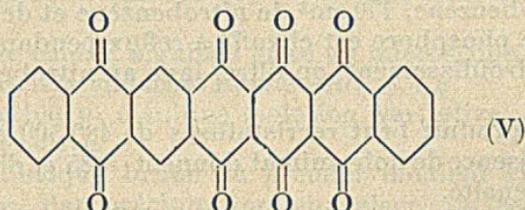
On introduit un courant d'air à 70° jusqu'à ce que la couleur ait viré du gris bleu au gris olive et ne change plus.

A l'acidulation par l'acide chlorhydrique, on isole le produit d'oxydation violet que l'on cristallise de 375 parties de nitrobenzène. On l'obtient en aiguilles microscopiques brun olive.

En plus des propriétés déjà mentionnées, la dioxyheptacène-triquinone diffère de la substance initiale par sa plus grande solubilité dans le nitrobenzène et l'acide sulfurique concentré, par sa solution nitrobenzénique violette moins bleue, par l'absence de bandes d'absorption caractéristiques dans le spectre de sa solution sulfurique bleu verdâtre, et par sa couleur violette, lorsqu'on la reprécipite de sa solution sulfurique.

La solution nitrobenzénique chauffée en présence d'hydrate d'hydrazine régénère la tétra-oxy-heptacène-diquinone initiale.

Heptacène-tétrakinone (9.14.7.16.6.17.5.18).



a) *Par la tétraoxy-heptacène-diquinone III.*

1,7 g de III sont mis en pâte par dissolution dans environ 200 cm³ d'acide sulfurique 100 0/0 et précipitation sur glace. On filtre, lave à l'eau froide puis à l'alcool et sèche à 70-80°. Le produit finement broyé au mortier, puis empâté avec de l'acide acétique glacial est traité durant 1/2 journée dans un petit broyeur. Durant cette opération, le produit change de forme et de couleur. il forme de fines aiguilles violettes et microcristallines.

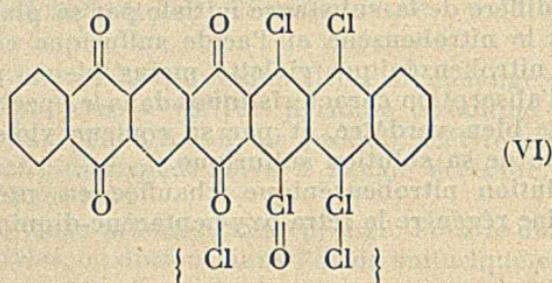
Le contenu du broyeur transvasé dans un ballon est oxydé par le tétracétate de plomb à 80°. Un grand excès d'oxydant semble être nécessaire (12 g environ).

La couleur violette vire peu à peu au mauve, au microscope petits cristaux pratiquement incolores.

On filtre chaud, lave à l'acide acétique de 80-85°, puis à l'eau et sèche vers 100-110°. Rendement : 1,5 g. Poudre très faiblement colorée en mauve. Cette coloration ne semble pas disparaître avec des excès d'oxydant, une tétraoxy-heptacène-diquinone purifiée par son tétracétate donne le même résultat. Lorsqu'on traite l'heptacène-tétrakinone en milieu nitrobenzénique bouillant par un peu d'hydrazine, elle est retransformée en tétraoxy-heptacène-diquinone, prismes bruns, exempts d'azote, donnant les réactions typiques du produit de départ.

b) *Par la dioxyheptacène-diquinone.*

On opère comme indiqué en (a), le résultat est identique.

Tétrachloro-heptacène-diquinone.

Un mélange de 10 g de tétraoxy-heptacène-diquinone purifiée par le nitrobenzène, 170 cm³ de nitrobenzène et de 25,5 g de pentachlorure de phosphore est chauffé à reflux pendant 1 h.

Après refroidissement, on filtre, lave au nitrobenzène froid, puis à l'alcool.

6,9 g de produit brut recristallisés de 480-500 cm³ de nitrobenzène en présence de noir animal donnent 5,85 g d'un produit jaune de faible densité.

Pour l'analyse, il est recristallisé 3 fois de 125 à 150 parties de nitrobenzène, lavé à l'alcool et séché à 200°. Au microscope, cristaux filiformes jaunes.

Sa solution sulfurique est orangée, par précipitation sur glace flocons jaunes qui ne virent pas à la lessive de soude.

En présence d'hydrosulfite, il se forme une cuve, cette réaction est accompagnée d'une déshalogénéation.

Les atomes de chlore peuvent être substitués par des radicaux aminés.

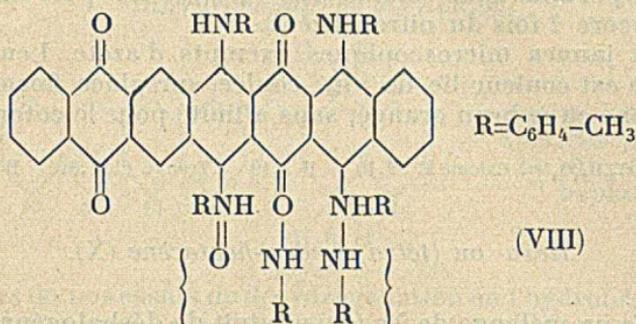
Pour C₃₀H₁₀O₄Cl₄ Calculé C 62,80 H 1,73 Cl 24,65 Trouvé C 62,74 H 1,76 Cl 24,40

Déshalogénéation de la tétrachloro-heptacène-diquinone (VII).

6 g de tétrachloroquinone sont empâtés avec 20 cm³ d'alcool, puis avec 200 cm³ d'eau. On ajoute 60 cm³ de lessive de soude à 30 0/0, 20 g d'hydrosulfite de sodium et chauffe à reflux pendant 1/2 heure, en évitant les rentrées d'air.

Il se forme d'abord une cuve qui dépose un précipité puis celui-ci rentre en solution. En fin de réduction, on précipite par un excès de bisulfite de sodium. Le précipité jaune olivâtre filtré, lavé à l'eau, puis à l'eau acidulée par l'acide acétique = 4,3 g de poudre beige exempte de chlore.

Nous n'avons examiné que ses produits de réduction et d'oxydation, le produit de déshalogénéation lui-même se prêtant mal aux purifications.

Tétra-p-toluido-heptacène-diquinone.

Un mélange de 1 g de tétrachloro-heptacène-diquinone, 20 g de *p*-toluidine, 2 g d'acétate de sodium anhydre additionné d'une trace d'acétate de cuivre ; est chauffé à reflux pendant 1/2 heure.

La réaction est très rapide, on refroidit à 100°. dilue par l'alcool, filtre le produit de condensation qui est lavé à l'alcool, puis à l'eau bouillante.

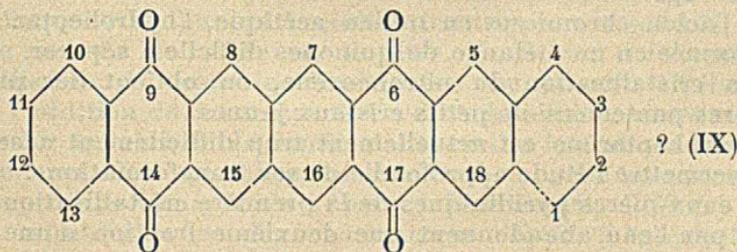
Il est exempt de chlore, aiguilles olive au microscope, à l'œil nu cristaux noirs à reflets violacés. Rendement : 1,4 g.

Recristallisé de 100 p. d'aniline (solution vert olive) il forme de fines aiguilles vert olive.

Sa solution sulfurique brune au premier moment vire rapidement au corinthe. Par précipitation sur glace, on recueille des flocons violet bleu terne virant à l'olive par la soude, mais insolubles dans l'eau bouillante.

L'étude de cette transformation n'a pas été poursuivie.

Pour C ₃₈ H ₁₂ O ₄ N ₄	Calculé	C 81,1	H 4,89	N 6,32
Trouvé	C 81,22	81,09	H 4,95	4,90
			N 6,21	6,33

Heptacène-diquinone. 6.17.9.14.

5 g de tétrachloro-heptacène-diquinone sont déshalogénés par l'hydrosulfite alcalin suivant le procédé décrit plus haut ; le produit de réduction humide est empâté avec 50 cm³ d'acide nitrique à 40° B^e, puis dilué par 100 cm³ d'eau.

L'oxydation est terminée au bain-marie jusqu'à disparition des vapeurs nitreuses. Le produit brut est lavé à l'eau, à la lessive de soude diluée, puis à l'acide acétique dilué. Rendement : 3,5 g.

Il cristallise de 1000 parties de nitrobenzène en feuillets micro-

scopiques jaunes. Pour l'analyse, il est nécessaire de le sublimer par petites portions sous vide de CO_2 vers $400-450^\circ$ puis de le recristalliser encore 2 fois du nitrobenzène.

Prismes jaunes microscopiques exempts d'azote. Leur solution sulfurique est couleur lie de vin, coulée sur glace flocons jaunes donnant une cuve brun orangé, sans affinité pour le coton.

Pour $\text{C}_{30}\text{H}_{14}\text{O}_4$ Calculé C 82,10 H 3,19 Trouvé C 81,64 H 3,47

Hexa- ou (tétra)-hydro-heptacène (X).

On chauffe un mélange de 2 g de produit de déshalogénéation de la tétrachloro-heptacène-diquinone (IX), 2 g de phosphore rouge, 20 cm^3 d'acide iodhydrique(-d.1,7) pendant 24 heures à $200-210^\circ$ en tube scellé (forte pression à l'ouverture des tubes).

Le produit de réduction blanc, insoluble dans les alcalis est cristallisé dans 75 parties de pyridine anhydre. On obtient une première fraction de prismes incolores qui, après une deuxième cristallisation fondent à 354° (P. F. immédiat sur bloc). Rendement 0,5-0,6 g. Forte fluorescence blanche bleutée à la lumière de Wood. Ils ne se dissolvent presque pas dans l'acide sulfurique concentré à température ordinaire, au bain-marie, on obtient une solution brune qui vire rapidement au vert jaune.

$\text{C}_{30}\text{H}_{22}$ Tétrahydro C 94,24 H 5,75 $\text{C}_{30}\text{H}_{24}$ Hexahydro C 93,75 H 6,25
 Trouvé C 93,54 H 6,03

Cette substance doit être considérée comme un hexa- ou tétra-hydro-heptacène. L'analyse ne suffit pas pour trancher ce problème.

Par déshydrogénation, elle est transformé suivant les conditions en un dihydro-heptacène bleu violet ou en son isomère plus stable brun orangé.

Par l'acide chromique en milieu acétique, l'hydroheptacène est transformée en un mélange de quinones difficile à séparer.

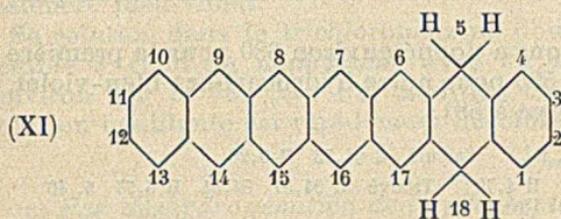
A la cristallisation du nitrobenzène, on obtient des plaques incolores parsemées de petits cristaux jaunes.

L'hydroheptacène est actuellement trop difficilement accessible pour permettre l'étude approfondie de ses transformations.

Les eaux-mères pyridiniques de la première cristallisation précipitées par l'eau abandonnent une deuxième fraction d'une substance qui peut être cristallisée du benzène (500 à 600 parties) ou du xylène (200 p.). Longs prismes microscopiques incolores. Rendement : 0,3-0,4 g.

Ils sont solubles à froid dans la pyridine et donnent avec l'acide sulfurique concentré à température ordinaire déjà une solution brune qui vire au vert olive au bain-marie.

Cette substance dont la constitution n'a pas encore été établie se comporte tout autrement à la déshydrogénation que l'hydroheptacène précédemment décrit.

Dihydroheptacène bleu-violet.

probablement 2-3
xylylène pentacène
ou dihydro 5-18
heptacène

Au cours de nos essais de désydrégénéation de l'hydroheptacène X, nous avons essayé en milieu nitrobenzénique différents oxydants et catalyseurs. Nous avons observé que le nitrobenzène sans addition agissait lui-même comme déshydrogénant aussi bien sur notre hydrure que sur le dihydropentacène et le tétrahydronaphtacène.

La préparation de l'hydrocarbure bleu est assez délicate, vu sa grande sensibilité; il est nécessaire d'arrêter l'opération au bon moment pour éviter sa transformation en d'autres produits.

On peut suivre la réaction au microscope, la proportion des cristaux incolores diminue en faveur des cristaux bleus, puis ceux-ci disparaissent à leur tour et l'on voit apparaître des cristaux bruns.

Nous avons opéré sur des petites quantités, et en concentration assez grande pour que l'hydrocarbure bleu précipite en majeure partie au cours de sa formation.

0,3 g d'hydroheptacène crist. F. = 354° et 10 cm³ de nitrobenzène sont chauffés dans un tube à essai à faible ébullition pendant 2 heures, on ajoute un grain de pierre ponce pour éviter les soubresauts.

On opère de préférence en absence de lumière, puis laisse refroidir jusqu'à disparition de la couleur rouge, filtre encore chaud, lave au nitrobenzène froid, puis à l'alcool et sèche.

4 essais réunis sont extraits par 270 cm³ de pyridine bouillante dans laquelle la matière première inattaquée est soluble, tandis que le carbure bleu reste sur le filtre. Il est lavé à l'alcool, puis cristallisé de 300 cm³ de nitrobenzène sec, chauffé à l'ébullition avant l'addition de la substance. On filtre bouillant, laisse refroidir à 135-130° à l'abri de la lumière et recueille le carbure cristallisé sur Buchner. Cette première fraction est homogène au microscope, beaux prismes bleus, lavés à l'alcool. Rendement : 0,17 g.

Par refroidissement des eaux-mères à 70-80° il précipite une petite fraction constituée par un mélange de cristaux bleus et orangés et du filtrat de celle-ci une petite quantité de prismes orangés qui semblent être identiques au dihydroheptacène orangé isomère.

La constitution de notre hydrocarbure bleu-violet a été discutée dans notre communication au 18^e Congrès de Chimie Industriel (3).

Les observations spectroscopiques inédites dans la série de l'hexacène linéaire auxquelles nous faisons alors allusion ont été publiées entre temps (12); elles confirment nos conceptions en ce sens que le spectre de l'heptacène devrait être encore plus forte-

ment décalé vers le rouge que celui de l'hexacène, alors qu'en réalité le spectre de notre carbure est très voisin de celui du pentacène.

Un examen sommaire nous a donné environ 680 pour la première bande de l'hexacène, 585-590 pour notre hydrocarbure bleu-violet, celle du pentacène se trouve à 581.

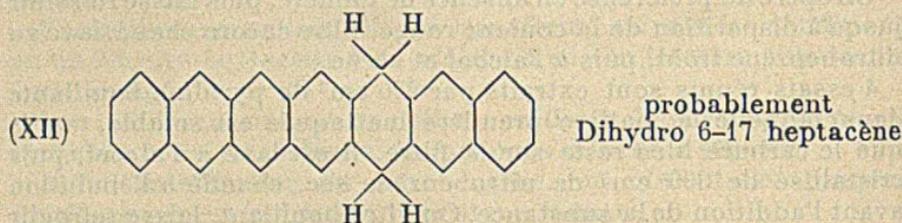
	Dihydro	$C_{30}H_{20}$	Calculé	C 94,73	H 5,26
Heptacène	$C_{30}H_{18}$	C 95,23	H 4,76	Trouvé	C 94,31 94,31 H 5,57 5,46

Le dihydro 5-18 heptacène est peu soluble dans le nitrobenzène et le trichlorobenzène bouillant en donnant des solutions rouge-bleuté instables à l'air et à la lumière.

L'addition d'anhydride maléique à ses solutions les décolore presque instantanément marquant ainsi son caractère diénique. Il diffère du pentacène par son insolubilité dans la pyridine bouillante. Il ne se laisse pas non plus sublimer sans altération sous un vide de 8-10 mm. de CO_2 . Bien au contraire, il se transforme dans ces conditions vers 320° , dans d'autres essais vers 285° déjà en son isomère orangé brun, le dihydro 6-17 heptacène (XII).

Depuis la publication de notre première communication, nous avons trouvé une nouvelle voie pour la préparation de dérivés de l'heptacène linéaire et d'acènes plus condensés encore (voir la note suivante). La préparation d'un hydrocarbure bleu violacé identique au dihydro-5.18-heptacène à partir du produit de condensation entre l'acide anthracène-tétracarbone-2.3-6.7 et le benzène vient encore étayer sa constitution heptacénique.

Dihydro-heptacène orangé.



Cette substance qui est l'isomère le plus stable se forme toujours lorsqu'on opère à des températures élevées ou dans d'autres conditions qui favorisent l'isomérisation du carbure bleu-violet.

a) Nous avons déjà signalé sa formation comme sous-produit à la déshydrogénation par le nitrobenzène.

b) *Par transformation thermique de l'isomère bleu-violet.*

On chauffe l'hydrocarbure bleu-violet finement pulvérisé dans un vide d'acide carbonique de 5-7 mm. au bain-métallique.

Vers 320° , sa couleur fonce d'abord, puis vire au beige sans sublimer.

Le produit transformé cristallise alors du nitrobenzène en prismes orangés. Il est bien plus soluble dans ce solvant que l'isomère bleu-violet.

Sa solution dans le trichlorobenzène donne un spectre qui ressemble à celui du naphtacène avec un décalage vers le rouge (environ 485 et 455 $\mu\mu$). Par addition d'anhydride maléique, la solution bouillante est rapidement décolorée.

c) *Par déshydrogénation de l'hydroheptacène au F. 354° (X) par la poudre de cuivre.*

Les rendements de ces essais varient beaucoup suivant l'origine de la poudre de cuivre employée. Nous avons obtenus meilleurs résultats avec du cuivre précipité de son sulfate par le zinc.

Un mélange intime de 0,2 g d'hydrure avec 2 à 4 g de poudre de cuivre est placé dans un tube à essai muni d'un dispositif d'évacuation en atmosphère de CO_2 .

On purge l'air et évacue à 7 mm. de mercure, puis on plonge le tube dans un bain métallique préalablement chauffé à 460°.

Le dihydroheptacène sublime dans la partie froide du tube. Durée d'un essai environ 5 minutes.

Le produit brut de plusieurs essais réunis est cristallisé dans le nitrobenzène. Les meilleurs rendements observés étaient de 60 0/0, d'autres étaient bien inférieurs.

En absence de cuivre, l'hydrure primitif sublime sans décomposition.

Le spectre et les propriétés du produit obtenu sont identiques à celles des essais a) et b).

d) *Par pyrolyse sur zinc du produit de déshalogénéation n° VII.*

Un mélange intime de 4 g de n° VII avec 120 g de poudre de zinc est chauffé à l'aide d'un four électrique dans un tube à combustion sous un vide d'hydrogène de 15 mm.

La température est portée progressivement à 450°.

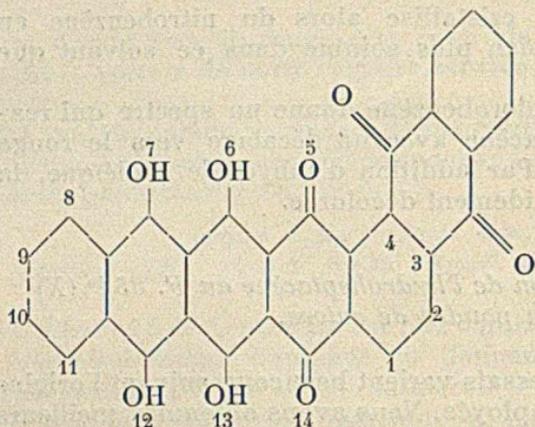
Il se forme une faible quantité d'un sublimé en feuillets bruns.

Celui-ci est insoluble dans la pyridine bouillante. Par cristallisation du nitrobenzène en présence de noir animal, on obtient des prismes orangé brun donnant en solution trichlorobenzénique le même spectre que les produits précédents.

Pour $\text{C}_{30}\text{H}_{20}$ Calculé C 94,73 H 5,26 Trouvé C 94,37 H 5,48

Tout les hydrures de l'heptacène que nous avons décrits réagissent avec le soufre en milieu trichlorobenzénique en donnant un produit de sulfuration vert et cristallin. Cette réaction nouvelle que nous avons trouvé être typique pour les acènes supérieurs et leurs hydrures vient confirmer les constitutions que nous avons admises (5).

Les circonstances ne nous ont pas permis jusqu'à présent de continuer nos essais de déshydrogénation totale en vue de la préparation de l'heptacène lui-même.



(XIII)

7.12.6.13 tétraoxy.5.14
dioxo.3.4. phtaloyl.
pentacène

La condensation entre l'anhydride-anthraquinone-1.2-dicarbo-
nique et l'hydro-quinizarine marche beaucoup moins bien que celle
de son isomère 2-3, les rendements ne dépassent guère 15 0/0 du
poids de l'anhydride.

Un mélange de 2 g d'anhydride-anthraquinone-dicarbonique-
1.2, 2 g d'hydroquinizarine et 0,4 g de chlorure d'aluminium, est
introduit dans un four préalablement chauffé à 285°-290° et main-
tenu pendant 1/2 heure à cette température.

Le mélange fond d'abord, il se produit une réaction énergique,
puis la masse devient pâteuse.

Le produit de la cuite est broyé, traité par l'acide chlorhydrique
dilué, puis par la soude diluée comme d'ordinaire.

Le résidu insoluble cristallisé de 250 cm. de nitrobenzène donne
0,35 g d'une poudre cristalline brune.

Cet isomère angulaire de la tétraoxy-heptacène-diquinone n° III
a des propriétés nettement différentes. Sa solution sulfurique est
franchement bleue, le spectre sulfoborique, quoique de même
nature que celui de son isomère linéaire, est nettement décalé vers
le côté bleu du spectre.

Lorsqu'on le traite en solution de *m*-crésol avec l'hydrate d'hydra-
zine, il change de couleur et de solubilité : prismes gris au micros-
cope; probablement formation d'une *o*-diazine.

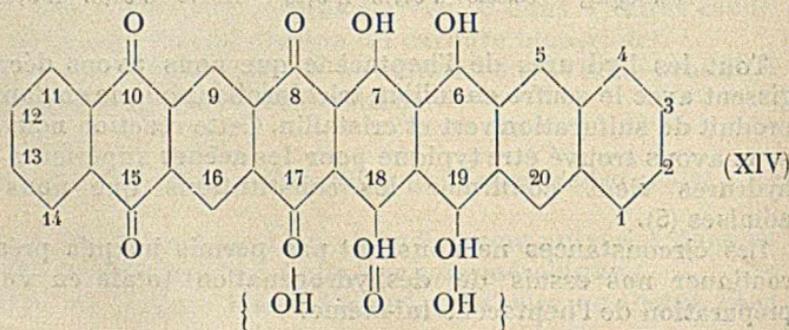
Dérivés de l'octacène linéaire.

6.7.18.19

8.17.10.15

6.8.17.19 Tétraoxy octacène diquinone

7.18.10.15



(XIV)

Un mélange intime de 2 g d'acide anthraquinone-dicarbonique-2.3, 2 g d'hydronaphtoquinizarine et 0,2 g de chlorure d'aluminium est chauffé pendant 1 heure à 280°.

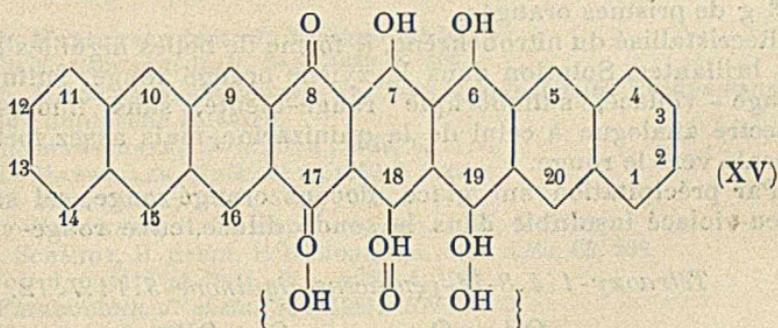
On extrait les sous-produits par la lessive de soude diluée. Le produit est ensuite lavé par 400 cm. de nitrobenzène bouillant, le produit de condensation y est pratiquement insoluble. Rendement : 1,9 g. On cristallise de 1.500 cm. de diphényle-diphényle-oxyde en reprenant l'insoluble encore deux fois avec le filtrat des cristallisations précédentes — Rendement : 0,3 g.

La couleur de la solution dans ce solvant est bleu-violacé, sa solution sulfurique vert-bleu donne sur glace un précipité brun-rouge qui vire au gris violacé par la lessive de soude, sans se dissoudre.

Au microscope, aiguilles brunes, poudre cristalline bronzée.

Le produit suivant (XV) obtenu par une synthèse analogue se prête mieux à la recristallisation et à l'analyse.

6.7.18.19 Tétraoxy.octacène.quinone 8.17
6.8.17.19 7.18



Lorsqu'on remplace dans l'essai précédent l'anhydride-anthraquinone dicarbonique par l'anhydride-anthracène-dicarbonique-2.3, on obtient 1,3 g. de produit lavé au nitrobenzène.

La cristallisation exige une proportion de 6000 : 1 de diphényl-diphényl-oxyde.

La solution bouillante est violet-bleue, les cristaux microscopiques brun-violacé — poudre noire à reflets mordorés.

Sa solution sulfurique verte donne sur glace un précipité violet bordeaux qui bleuit à la soude sans se dissoudre.

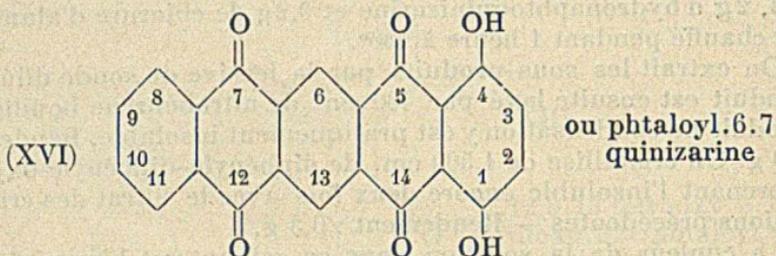
La tétraoxy-octacène-quinone peut également être purifiée par sublimation sous vide poussé vers 400°.

Recristallisé 3 fois pour l'analyse.

Pour C₂₄H₁₈O₆ Calculé C 78,46 H 3,44 Trouvé C 78,43 H 3,47

Dans le but d'appliquer le principe de nos condensations polynucléaires à d'autres substances du type de l'hydroquinizarine, nous avons synthétisé deux dérivés nouveaux de la série pentacénique dont nous décrivons ci-après la préparation.

Les essais projetés n'ont pas encore pu être exécutés.

Dioxy-1.4-pentacène-diquinone-5.14.7.12.

Un mélange intime de 8 g. d'anhydre-anthraquinone-dicarbo-
nique et de 8 g d'hydroquinone est introduit à 200° par portions
dans une cuite de 50 g de chlorure d'aluminium et 10 g de chlorure
de sodium. On maintient la température à 200-210° pendant 1 heure.

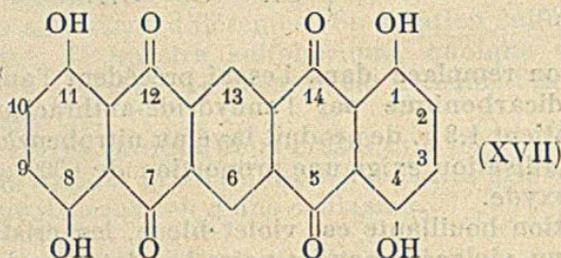
Le produit de la réaction est décomposé par l'eau (solution bleue)
puis par l'acide chlorhydrique au bouillon (précipité bordeaux).

Les impuretés solubles dans la lessive de soude sont éliminées
et le produit brut épuisé par le xylène bouillant.

On concentre la solution xylénique à 200 cm. — Rendement :
3,3 g de prismes orangés.

Recristallisé du nitrobenzène, il forme de belles aiguilles brunes
et brillantes. Solution dans le xylène orangé rougé, sulfurique :
rouge - violacé, sulfoborique rouge-bleuté, sans fluorescence,
spectre analogue à celui de la quinizarine, mais assez fortement
décalé vers le rouge.

Par précipitation sur glace, flocons orangé-rouge, sel sodique
bleu-violacé insoluble dans la soude diluée, cuve rouge-violacé.

Tétraoxy-1.4.8-11-pentacène-diquinone-5.14.7.12.

Un mélange finement broyé de 5 g d'anhydride pyromellique et
7 g d'hydroquinone est introduit à 160-170° dans une cuite de 50 g
de chlorure d'aluminium et 10 g. de chlorure de sodium.

On porte la température à 200-210° durant 1 heure.

Traitement par l'eau bouillante (solution bleue, puis par l'acide
chlorhydrique, précipité brun-orangé).

Un traitement par une solution bouillante de carbonate de soude
élimine des produits de condensation incomplète

Le résidu insoluble de ce traitement, lavé à l'acide dilué et cris-
tallisé du nitrobenzène (4 g dans 1.500 cm.), = 2 g d'un produit en
prismes bruns et brillants, solution sulfurique bleue, sulfoborique
bleu-verdâtre avec spectre typique.

Cette tétraoxy-pentacène-diquinone se laisse transformer en un dérivé hydro brun clair par l'action de l'hydrosulfite de sodium, en milieu pyridinique aqueux (1 g + 20 cm³ pyridine + 20 cm³ H₂O + 4 g S₂O₄Na₂ à 60-65°). La solution sulfurique violacée ne vire au bleu qu'à chaud, par suite de réoxydation.

La fraction soluble dans le carbonate de sodium de la première séparation contient une fraction soluble dans l'alcool et dans l'eau bouillante. La solution alcoolique précipitée par l'eau et l'acide chlorhydrique donne un produit orangé cristallin rappelant par ses propriétés l'acide quinizarine-dicarbonique-2.3 (13). La solution sulfoborique rouge avec forte fluorescence donne un spectre semblable à celui de la quinizarine, mais décalé par rapport à lui.

Cette substance qui n'a pas encore été étudiée pourrait être l'acide dioxy-1.4-antraquinone-dicarbonique-6.7 résultant d'une condensation entre proportions équimoléculaires d'anhydride pyromellique et d'hydroquinone.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Ch. MARSCHALK (voir 2), *Bibliographie*.
- (2) Ch. MARSCHALK, *Bull.*, 5° S. 1938, 5, 306.
- (3) Ch. MARSCHALK, 18° Congrès de *Chimie Industrielle*. Etudes dans la série de l'heptacène linéaire.
- (4) Ch. MARSCHALK, *Bull.*, 5° s., 1939, 6, 1112.
- (5) Ch. MARSCHALK, *Bull.*, 5° s., 1939, 6, 1122.
- (6) Ch. MARSCHALK, *Bull.*, 5° s., 1939, 6, 1115.
- (7) H. WALDMANN, H. MATHIOWETZ, *Ber.*, 1931, 64, 1720.
- (8) R. SCHMIDT, B. STEIN, E. BAMBERGER, *Ber.*, 1930, 63, 309.
- (9) Voir 6, p. 1116 et *Bull.*, 5° s., 1937, 4, 1547.
- (10) FAIRBOURNE, *J. chem. Soc.*, 1921, 1579.
- (11) Voir 3, p. 3, 978 C.
- (12) Voir 6, p. 1119-1121; E. CLAR, *Ber.*, 1939, 72, 1817.
- (13) Ch. MARSCHALK, *Bull.*, 5° s., 1935, 2, 1809.

Service Scientifique des Etablissements Kuhlmann
Usine de Villers-Saint-Paul (Oise).

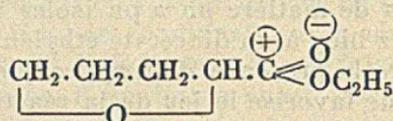
N° 26. — Ouverture des cycles hydrofuraniques et hydro-pyraniques à l'aide de l'anhydride acétique. 2° Mémoire. Alcools et acides à noyau hydrofuranique ; par R. PAUL.

(3.12.1940.)

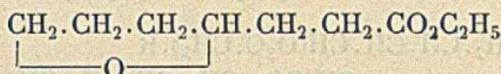
Contrairement à ce qui a été observé avec les carbures époxylés-1.4, l'ouverture de l'hétérocycle des tétrahydrofuryl-alcoyl-carbinols et des acides à noyau hydrofuranique, au moyen de l'anhydride acétique, conduit aux dérivés diacétylés-1.4.

On décrit les conditions de préparation des triacétines des triols-1.4.5, ainsi que des diacétines des acides dihydroxy-2.5-valérianique et dihydroxy-4.7-ananthylque.

Le même raisonnement s'applique au tétrahydropyromucate d'éthyle :



et montre que la rupture du lien oxydique doit être moins facile que dans le tétrahydrofurylpropionate d'éthyle



chez qui l'éloignement du carboxyle diminue son influence. Avec cet ester on observe en effet la réaction 2 ; toutefois son importance est moindre que dans le cas de l'époxyde correspondant, ce qui est une preuve de l'action exercée par le groupement $-\text{CO}_2\text{H}$.

Substance	Taux de rupture	Rend. de la réaction 1	Rend. de la réaction 2
$\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_3\text{H}_7 \dots$ $\underbrace{\hspace{10em}}_{\text{O}}$	94 0/0	18 0/0	76 0/0
$\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \dots$ $\underbrace{\hspace{10em}}_{\text{O}}$	61	87	10

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Préparation des matières premières.

Alcools tétrahydrofuraniques. — Ces alcools, ainsi que leurs acétates ont été préparés en suivant les indications données précédemment (2).

Tétrahydropyromucate d'éthyle. — On obtient le pyromucate d'éthyle avec un rendement de 73 0/0 en chauffant à l'ébullition pendant cinq ou six heures une solution d'une molécule d'acide pyromucique commercial dans six molécules d'éthanol, avec 15 g. d'acide sulfurique. Le liquide est alors versé dans deux litres d'eau ; le pyromucate d'éthyle se sépare sous forme d'une huile qui cristallise rapidement en gros prismes transparents. L'ester est séché puis rectifié soigneusement dans le vide.

En présence de nickel de Raney, 100 g. de pyromucate d'éthyle, en solution dans leur volume d'acétate d'éthyle, ont fixé 33 litres d'hydrogène (Th. 32 l) en l'espace de deux heures ($T = 100^\circ$ $P = 86$ atm.).

Le tétrahydropyromucate d'éthyle ($D_{40}^{20} = 1,069$. $n_D^{20} = 1,4392$) bout à 80° sous 11 mm.

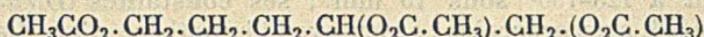
Tétrahydrofurylpropionate d'éthyle. — Pour la préparation de cet ester la matière première la plus accessible est le furfurylacrylate d'éthyle qu'on obtient sans difficultés par condensation du furfural et de l'acétate d'éthyle.

L'hydrogénation de cet ester à l'aide du nickel de Raney est

aisée: sous 90 atm. et à 110°, 113 g de furfurylacrylate d'éthyle ont fixé 47 l (Th. 47,7 l) d'hydrogène en 35 minutes.

On isole ainsi avec un rendement de près de 90 0/0 le tétrahydrofurfurylpropionate d'éthyle bouillant à 110° sous 15 mm. ($D_{15}^2 = 1,024$ $n_D^{20} = 1,4443$) (3).

Triacétate du pentanetriol-1.4.5

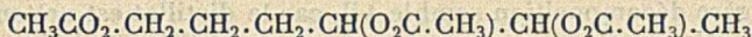


On a chauffé en tubes scellés pendant 15 h. à 210°, 128 g. d'acétate de tétrahydrofurfuryle avec leur poids d'anhydride acétique et environ 0,1 g. de chlorure de zinc fondu.

Par rectification, on isole 21 g. d'acétate inaltéré et 136 g. de triacétate de pentanetriol.

La rupture du cycle n'a donc porté que sur 83 0/0 de l'acétate mis en œuvre; et le rendement en ester triacétique est de 74 0/0. Cet ester a déjà été décrit dans une note antérieure (4).

Triacétate de l'hexanetriol-1.4.5.

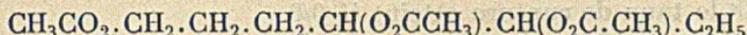


A partir de 7 g d'acétate de l'époxy-1.4-hexanol-5, traité dans les mêmes conditions que précédemment on a recueilli 7,5 g du triacétate de l'hexanetriol-1.4.5. C'est un liquide incolore et presque inodore bouillant à 164-165° sous 12 mm. Rendement 67 0/0.

$D_{15}^2 = 1,401$; $n_D^{20} = 1,44029$; R. M. = 62,27 trouvé; R. M. = 62,39 calculé.

Dosage d'acétyle. — Trouvé: $\text{CH}_3\text{CO}_2 = 68,27$. — Calculé pour $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_6$, $\text{CH}_3\text{CO}_2 = 68,08$.

Triacétate de l'heptanetriol-1.4.5.



1° A 200° (durée: 18 h), 85 g d'acétate de l'époxy-1.4-heptanol-5 réagissant sur une fois et demi la quantité théorique d'anhydride acétique ont donné seulement 17 g d'ester triacétique et on a pu récupérer 60 g d'acétine inaltérée. Taux de rupture: 29 0/0. Rendement en triacétate: 39 0/0:

2° A 210° (durée 18 h) et à partir des mêmes quantités de produits on a recueilli 52 g d'acétate et 34 g de triacétate.

Taux de rupture: 38 0/0. Rendement en triacétate: 64 0/0.

3° A 230° (durée 18 h.), 60 g d'acétate est fourni 23,5 g de triacétate et on a retrouvé seulement 35 g d'acétine inaltérée.

Le taux de la rupture est donc monté à 41 0/0, mais le rendement en ester triacétique n'est plus que de 60 0/0.

La température optima à laquelle le cycle s'ouvre selon la réaction 1 semble donc se placer vers 210-220°.

Le triacétate de l'heptanetriol-1.4.5 est un liquide assez peu mobile et qui, malgré de nombreuses rectifications, est faiblement

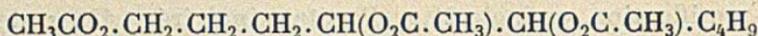
coloré en jaune. Il bout à 169-170° sous 12 mm (180-181° sous 22 mm).

$D_{15}^{18} = 1,076$; $n_D^{18} = 1,43928$; R. M. = 67,01 trouvé; R. M. = 67,21 calculé.

Dosage d'acétyle. — Trouvé: $\text{CH}_3\text{CO}_2 = 64,69$. — Calculé pour $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_6$, $\text{CH}_3\text{CO}_2 = 64,59$.

En rectifiant les fractions intermédiaires recueillies dans les essais précédents, on a isolé environ 1 g d'un produit éthylénique bouillant à 128-130° sous 15 mm.; ses constantes ($D_{15}^{18} = 1,003$, $n_D^{15} = 1,4426$) s'accorderaient assez avec l'hypothèse d'un diacétate éthylénique résultant de la réaction 2.

Triacétate du nonane-triol-1.4.5.



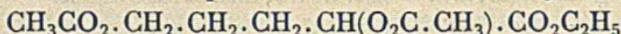
50 g d'acétate de l'époxy-1.4-nonanol-5 ont été chauffés pendant 10 h à 210-215° avec 40 g d'anhydride acétique et une trace de chlorure de zinc. On recueille 18 g d'acétine qui ont échappé à la réaction et 36 g de triacétate. Taux de rupture: 64 0/0. Rendement en ester triacétique: 75 0/0.

L'acétate du nonane-triol-1.4,5 bout à 195-197° sous 22 mm avec une légère décomposition semble-t-il, car le distillat est nettement coloré en jaune d'or. Sous un vide plus poussé (Eb.: 147-148° sous 4 mm., 143-144° sous 3 mm.) on obtient un liquide presque incolore, mais qui ne tarde pas à jaunir à l'air.

$D_{15}^{17} = 1,046$; $n_D^{17} = 1,44341$; R. M. = 76,57 trouvé; R. M. 76,43 calculé.

Dosage d'acétyle. — Trouvé: $\text{CH}_3\text{CO}_2 = 58,80$. — Calculé pour $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_6$, $\text{CH}_3\text{CO}_2 = 58,60$.

Diacétate du pentanediol-2.5-oate d'éthyle.



La rupture du cycle du tétrahydropyromucate d'éthyle ne commence que vers 190°.

À 200° le taux de rupture atteint 45 0/0.

À 230° (durée 10 h.) 58 g d'ester tétrahydropyromucique chauffés avec 60 g d'anhydride acétique et 0,1 g de chlorure de zinc ont fourni 38 g de diacétate (réaction 1) et on a récupéré 24 g du produit initial. Taux de rupture 58 0/0. Rendement 66 0/0.

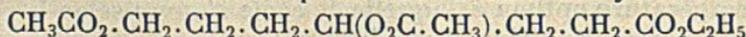
Même en réduisant la quantité de chlorure de zinc on n'évite pas la production d'une masse résineuse (18 g dans l'essai précédent).

L'ester diacétique du dihydroxy-2.5-valérianate d'éthyle est un liquide incolore et doué d'une très faible odeur acétique; il bout à 160-161° sous 12 mm.

$D_{15}^{19} = 1,123$; $n_D^{19} = 1,43999$; R. M. = 57,95 calculé; R. M. 57,73 trouvé.

Dosage d'acidité (exprimé en CH_3CO_2). — Trouvé: $\text{CH}_3\text{CO}_2 = 71,98$. — Calculé pour $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_6$, $\text{CH}_3\text{CO}_2 = 71,95$.

Diacétate de l'heptanediol-4.7-oate d'éthyle.



À 200° (durée 10 h.) et à partir de 13 g de tétrahydrofurfurylpropionate d'éthyle, on recueille 5 g d'ester inaltéré, 1 g d'un produit

éthylénique bouillant à 143-145° sous 10 mm. et 11 g de diacétate provenant de la réaction 1. Le taux de la rupture est donc de 61 0/0 et le rendement en ester diacétique, de 87 0/0.

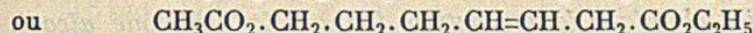
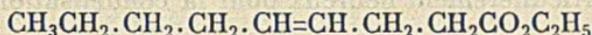
En opérant à 205° et en prolongeant le chauffage pendant 20 h, le taux de rupture s'élève à 86 0/0, le rendement en diacétate restant sensiblement le même.

L'ester diacétique de l'acide dihydroxy-4.7-heptylique bout à 182-183° sous 10 mm.

$D_{15}^{18} = 1,101$; $n_D^{18} = 1,44912$; R. M. = 66,82 trouvé; R. M. = 67,21 calculé.

Dosage d'acidité (évalué en CH_3CO_2). — Trouvé : $\text{CH}_3\text{CO}_2 = 64,76$. — Calculé pour $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_6$, $\text{CH}_3\text{CO}_2 = 64,59$.

La fraction 143-145° sous 10 mm donne après rectification un liquide incolore bouillant à 148-150° sous 16 mm; il décolore rapidement une solution chlorocarbonique de brome. Ses constantes et son indice d'acidité montrent qu'il s'agit de l'ester acétique d'un heptène-ol-7-oate d'éthyle.



$D_{15}^{25} = 1,029$; $n_D^{25} = 1,44872$; R. M. 55,76 trouvé; R. M. 55,83 calculé.

Dosage d'acidité (exprimé en CH_3CO_2). — Trouvé : $\text{CH}_3\text{CO}_2 = 55,4$. — Calculé pour $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4$, $\text{CH}_3\text{CO}_2 = 55,1$.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) R. PAUL, *Bull. Soc. Chim.*, 1939 (5), 6, 1162.
- (2) R. PAUL, *Bull. Soc. Chim.*, 1937 (5), 4, 846.
- (3) R. PAUL et G. HILLY, *C. R.*, 1939, 208, 359.
- (4) R. PAUL, *Bull. Soc. Chim.*, 1933 (4), 53, 417.

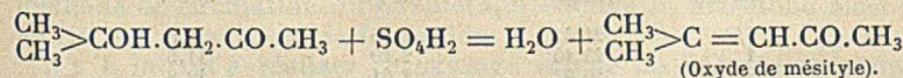
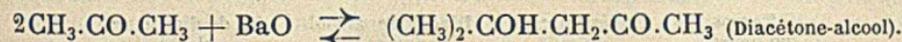
(Faculté libre des Sciences d'Angers.)

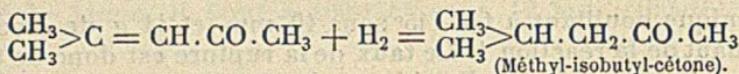
N° 27. — Synthèse de la diacétone alcool (méthyl-2-pentanol-2-one-4); Déshydratation de la diacétone alcool; Hydrogénation de l'oxyde de mésityle,
par MM. BOURDIOL, CALCAGNI et DUCASSE.

(20.1.1941.)

Cet exposé précise les conditions de passage de l'acétone à la méthyl-isobutyl-cétone, substance présentant un indice d'octane élevé et dont la préparation industrielle pourrait être envisagée à la lumière de nos résultats expérimentaux.

Cette série d'opérations est bien connue :





A) *Synthèse de la diacétone alcool* (Méthyl-2-pentanol-2-one-4).

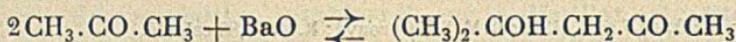
De toutes les méthodes décrites, la meilleure est décrite avec assez de précisions dans « Synthèses organiques » Masson et C^o Editeurs P. 272.

Les auteurs produisent l'ébullition à reflux de l'acétone dans un Soxhlet contenant la baryte anhydre; ils indiquent dans les notes 4 et 5 un rendement de 70 à 80 0/0 après 40 à 50 heures de chauffage.

Par contre, ils ne précisent nullement les meilleures températures pour la réaction ni la masse de baryte employée et ne se soucient nullement du rendement horaire.

Nous avons donc été conduits à une étude physico-chimique de la réaction; étude dont les résultats nous ont permis de réaliser un appareil particulièrement heureux pour la condensation désirée.

Etude physico-chimique de la réaction donnant la diacétone alcool.



Pour obtenir les courbes représentant les quantités de diacétone alcool obtenues en fonction du temps, à diverses températures et avec des proportions variables de catalyseur nous avons agité vivement, à l'aide d'un agitateur à palettes dans un Erlenmeyer le mélange d'acétone et de baryte.

Des prélèvements ont été faits au bout de temps connus, puis filtrés rapidement et évaporés à froid dans le vide pour extraire l'acétone non condensée.

Le résidu est pesé et donne la quantité formée de diacétone alcool.

Résultat des expériences.

Marche de la réaction. (Courbe I).

Température : 16,5°. Acétone : 300 g. Baryte : 80 g.

Temps (en heures)	Prélèvements (en g)	Diacétone alcool (en g)	0/0 de diacétone alcool
1/2	49,95	2	4
1	42,5	2,8	6,6
1 1/2	36,73	3,15	8,6
2	41	4,16	10,1
5	28,24	3,6	12,6
20	27,5	3,5	12,8

Influence de la masse de baryte employée. (Courbe II).

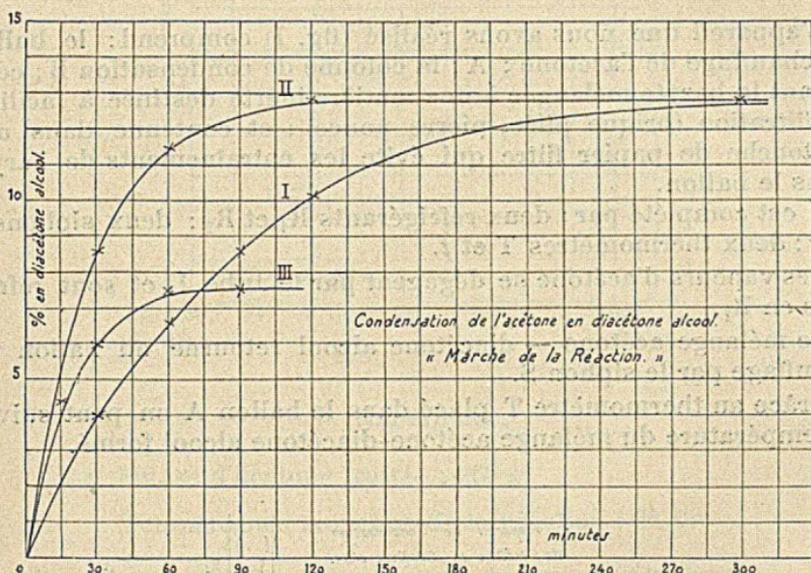
Température : 16,5° Acétone : 300 g Baryte : 160 g

Temps en heures)	Prélèvements (en g)	Diacétone alcool (en g)	0/0 de diacétone alcool
1/2	21,45	1,85	8,5
1	19,10	2,20	11,5
2	20,02	2,61	12,8

Influence de la température. (Courbe III).

Température : 40°. Acétone : 300 g Baryte : 80

Temps (en heures)	Prélèvements (en g)	Diacétone alcool (en g)	0/0 de diacétone alcool
1/4	34	1,5	4,4
1/2	31	1,85	5,95
1	28,30	2,10	7,50
1 1/2	28,30	2,15	7,50

*Interprétation pratique de ces résultats.*

La courbe I montre que l'équilibre est atteint pratiquement au bout de 2 heures et correspond à 12.8 0/0 de diacétone alcool formée.

La courbe II montre que la vitesse de la réaction croît rapidement avec la masse de baryte employée, l'équilibre n'étant évidemment pas modifié.

La courbe III montre que la réaction est exothermique ; la constante d'équilibre diminue bien quand la température augmente ; l'équilibre correspond à 7 0/0 en diacétone alcool et est atteint au bout de 1 heure environ.

Une expérience de longue durée faite à 0° nous a donné une concentration d'équilibre de 22,9 0/0 en diacétone alcool.

Conclusion. — La condensation de l'acétone en diacétone alcool, fournira le rendement horaire le meilleur en opérant avec un grand excès de baryte, à la température ordinaire, et en utilisant la méthode de circulation du Soxhlet qui élimine la diacétone alcool au fur et à mesure de sa formation.

Il y a intérêt à réaliser le passage rapide de l'acétone sur un

grand excès de baryte, la perméabilité de la baryte finement broyée étant augmentée en la mélangeant à de la brique pilée ou à de la pierre ponce.

Note. — L'utilisation de la strontiane comme catalyseur a donné des résultats à peu près nuls.

Appareil de condensation perfectionné (Soxhlet modifié)-Résultats.

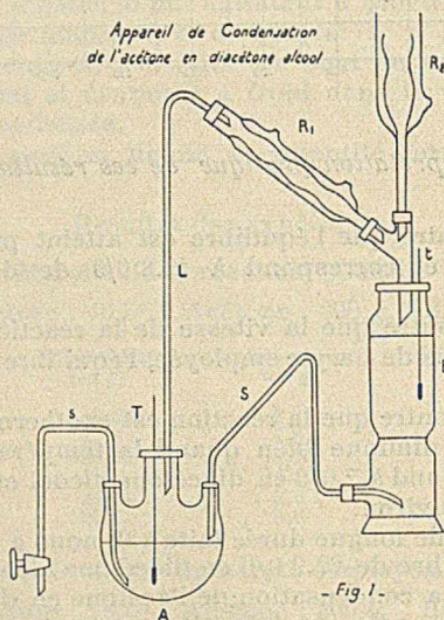
L'appareil que nous avons réalisé (fig. I) comprend: le ballon de chauffage de l'acétone: A; la colonne de condensation B; contenant la baryte mélangée à une matière inerte destinée à faciliter la filtration (brique pilée, pierre ponce): et contenue dans une cartouche de papier filtre qui évite les entraînements de baryte dans le ballon.

Il est complété par: deux réfrigérants R_1 et R_2 ; deux siphons S et s; deux thermomètres T et t.

Les vapeurs d'acétone se dégagent par le tube L et sont refroidies en R_1 .

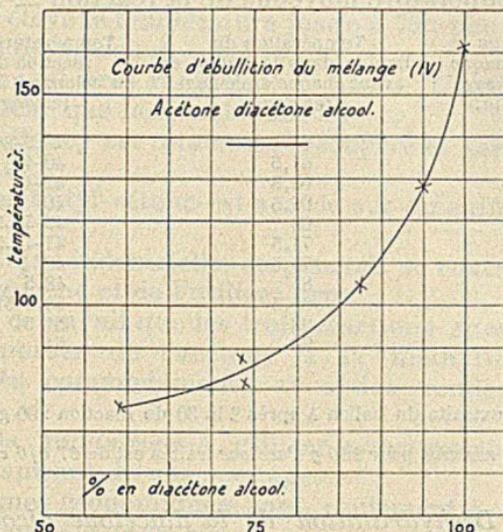
Le mélange acétone — diacétone alcool retourne au ballon de chauffage par le siphon S.

Grâce au thermomètre T placé dans le ballon A on peut suivre la température du mélange acétone-diacétone alcool formé.



Des prises de ce mélange ayant été faites au cours de la réaction, nous avons pu construire la courbe de la température d'ébullition du mélange en fonction de sa constitution (courbe IV).

Voici, à titre d'exemple, la marche de deux opérations :



1^{re} Expérience.

Masse d'acétone traitée : 260 g

Température moyenne de la réaction : 22-25°

Durée des tours (en min.)	Température du liquide dans le ballon A avant chaque siphonage (en deg.)	Température de la réaction dans la colonne B contenant la baryte (en deg.)
20	57	22
14	62	22
15	63	21
14	67	21
14	69,5	25
13	72	23,5
9	74	23,5
10	77	22
11	81	22
14	87	21
13	91	21
12	90	
<hr/>		
2 h. 19		

La masse de matière extraite du ballon A après 2 heures de réaction, est de 105 g et contient 82 g de diacétone alcool.

Le rendement de la réaction, pour 260 g d'acétone traités est de 31 0/0 en 2 heures.

Conclusion. — Ces résultats sont en accord avec l'étude physico-chimique de la réaction.

Il y a intérêt, pour augmenter le rendement horaire, à éliminer le mélange d'acétone et de diacétone alcool quand sa composition atteint 78 à 85 0/0 de diacétone alcool (Pt. d'ébullition : 90°-95°).

2^e Expérience.

Température moyenne de la réaction 22-25°.

Temps entre chaque siphonage (en min.)	Température du liquide dans le ballon A avant chaque siphonage (en deg.)	Température de la réaction dans la colonne B à baryte (en deg.)
10	61	29,5-36
14	61,5	40-42
19	63,5	42-43
12	65,5	46
15	69	45-46,5
10	71,5	47-47,5
18	76,5	48
13	81	48,5
11	86,5	49,5-51,5
12	93	51-54
12	90	51

2 h. 26

Masse de matière extraite du ballon A après 2 h. 30 de réaction : 90 g à 78 0/0 de diacétone alcool.

Le rendement de la réaction pour 260 g d'acétone traités est de 27 0/0 en 2 h. 30.

B) Déshydratation de la diacétone alcool.

Le produit résultant de la première opération et contenant 90 et 95 0/0 de diacétone alcool est placé dans un appareil distillatoire ; l'acétone est préalablement chassée et récupérée.

Puis on ajoute à la diacétone alcool : 50 gouttes d'acide phosphorique pour 300 g environ de produit et l'on distille doucement.

La déshydratation se produit très rapidement.

Au début l'eau passe avec l'oxyde de mésityle vers 85-90° ; on recueille deux couches, puis la température monte progressivement et l'oxyde de mésityle distille jusqu'à la fin de l'opération, vers 128-130°, le rendement est quantitatif.

Si l'on opère, au contraire, cette déshydratation en présence d'acide sulfurique, il reste un résidu dans le ballon à distiller.

D'autre part, l'oxyde de mésityle ainsi obtenu en présence d'acide phosphorique est prêt pour l'hydrogénation catalytique tandis que préparé en présence d'acide sulfurique, il est nécessaire de laver le produit avec une solution alcaline avant l'hydrogénation.

(L'iode à 1/10.000 a été aussi indiqué pour effectuer cette déshydratation.)

C) Hydrogénation de l'oxyde de Mésityle.

Nous avons considéré d'emblée le problème industriel et opéré sous pressions moyennes, en présence de nickel de Raney.

Nous avons utilisé un autoclave à hydrogéner sous pression, avec agitateur à palettes.

Nous avons opéré dans les conditions suivantes :

Oxyde de mésityle.....	300 g
Nickel de Raney.....	30 g
Eau.....	10 g
KOH (en pastilles).....	1 g
Pression.....	40 atmos.

Dès la température ordinaire, le brassage commençant, l'hydrogénation se produit.

Nous avons élevé la température jusqu'à 70°, pour compenser en partie la perte de pression.

L'absorption est très rapide: 1/2 heure. L'hydrogénation est totale et ne touche que la double liaison.

Le nickel de Raney est totalement récupéré et sert pour d'autres hydrogénations.

La méthyl-isobutyl-cétone est séchée sur du sulfate de soude et distillée.

Dans la pratique industrielle, on pourrait se contenter de sécher le produit hydrogéné et de l'utiliser brut.

Il résulte de ce travail que les trois réactions successives nécessaires pour passer de l'acétone à la méthyl-isobutyl-cétone s'effectuent très commodément, avec des rendements presque quantitatifs.

Les appareils industriels à utiliser nous paraissent faciles à réaliser en s'inspirant de nos montages.

Deux problèmes économiques sont seulement à considérer: les sources d'acétone et d'hydrogène.

N° 28. — Sur la nitration de la cellulose par les vapeurs d'acide nitrique; par Marc FOEX.

(17.2.1941.)

L'auteur étudie la nitration des linters de coton par les vapeurs sèches d'acide nitrique de concentration voisine de 100 0/0, les opérations sont effectuées sous 35 mm., 50 mm., 70 mm. de mercure de pression à diverses températures (34° à 55°). Une épaisseur suffisante de cellulose permet de suivre, à l'aide de thermocouples, la nitration à différents niveaux de la masse. La réaction est exothermique, il se produit une élévation de température de la cellulose au début de l'opération, sans que toutefois cette température dépasse une certaine valeur limite, dépendant des différents facteurs conditionnant la réaction, mais surtout de la pression. La nitration est d'autant plus rapide que la température est plus élevée.

Des nitrations de la cellulose par les vapeurs d'acide nitrique ont été effectuées précédemment par F. Trombe et ses collaborateurs (1 et 2). En opérant dans un appareil en verre sur 4 g. de cellulose, ces auteurs ont obtenu des nitrocelluloses de taux d'azote allant jusqu'à 13,62 0/0. En outre F. Trombe (*) a mis au point un appareil d'aluminium, permettant de nitrer la cellulose en phase vapeur, c'est ce dernier appareil que l'auteur a utilisé.

Sur la nitration de la cellulose par les vapeurs d'acide nitrique il

(*) La description de cet appareil sera publiée ultérieurement par M. F. TROMBE.

faut encore citer les brevets de Voigt (3 et 4) et les travaux de Rogowin et Tichonow (5), ces derniers nitrent la cellulose par diffusion de vapeurs nitriques saturantes sous la pression normale, ce qui a l'inconvénient de nécessiter une durée de nitration extrêmement longue (48 heures).

La nitration de la cellulose par l'acide nitrique en vapeurs est le procédé de nitration le plus simple qui puisse être réalisé, car il ne fait intervenir aucun corps accessoire (diluant ou déshydratant) comme les procédés par trempage en milieu liquide (acide nitrique + acide sulfurique, par exemple). Le traitement de la cellulose par l'acide nitrique liquide pur présente l'inconvénient de donner des produits gélatinisés par suite de la dissolution transitoire de la nitrocellulose moyennement nitrée dans l'acide nitrique (6), alors que dans la nitration en phase vapeur, l'eau de la réaction étant éliminée au fur et à mesure de sa formation, on n'observe pas de produits gélatinisés ou durcis. Les nitrocelluloses préparées par cette méthode possèdent de ce fait des qualités différentes des nitrocelluloses ordinaires.

Si l'on se reporte aux courbes de distillation des solutions acide nitrique-eau riches en acide, les vapeurs contiennent plus d'acide nitrique que la phase liquide correspondante en équilibre avec elles, à la température et à la pression considérée. Il existe pour les mélanges eau-acide nitrique un azéotrope; d'après Pascal et Garnier (7) il correspond aux concentrations en acide nitrique de 65 0/0 et de 66,4 0/0 pour les pressions respectives de 40 mm. et 116 mm. Les températures maxima d'ébullition sont 51°,6 et 72°,1. Voici quelques résultats obtenus par ces auteurs :

TABLEAU I.

Pression mm. mercure	Température d'ébullition	Composition de la phase liquide		Composition de la phase vapeur	
		NO ₃ H 0/0	NO ₂ 0/0	NO ₃ H 0/0	NO ₂ 0/0
40	29°	94,52	0,35	99,43	0,4
40	27°,5	99,42	0,28	99,63	0,25
116	43°,5	97,62	0,26	99,47	0,31
116	41°,5	97,5	0,29	99,33	0,41

En ce qui concerne les pressions partielles des mélanges d'eau et d'acide nitrique, indiquons les travaux récents de Wilson et Miles (8). Les températures d'ébullition de l'acide nitrique de concentration voisine de 100 0/0 sont en l'absence de toute dissociation [chiffres calculés d'après ceux de Pascal et Garnier (7)] 25°, 29° et 33° sous 35,50 et 70 mm. de mercure de pression et les températures d'ébullition correspondantes de l'eau 31°,7 38°,1 et 44°,5.

La réaction de nitration de la cellulose par les vapeurs d'acide nitrique est conditionnée par les différents facteurs suivants :

Temps,

Température,

Pression,

Concentration des vapeurs d'acide nitrique,

Débit d'acide nitrique,

Quantité de cellulose,
Nature de la cellulose,
Forme de la capacité de nitration,
Répartition de la cellulose dans la capacité de nitration.

Le procédé décrit dans ce mémoire consiste à envoyer des vapeurs sèches d'acide nitrique de concentration voisine de 100 0/0 sur 100 g. de linters de coton placés dans une capacité de nitration cylindrique et verticale, à chauffage réglable. Les vapeurs émises par de l'acide nitrique placé dans un bouilleur, sont portées ensuite à la température désirée par passage dans un tube surchauffeur avant de traverser la capacité de nitration de haut en bas. Après passage sur la cellulose l'acide est condensé dans un réfrigérant et fait retour au bouilleur. La température de la capacité de nitration doit être telle qu'il n'y ait pas de condensation liquide sur la cellulose pour éviter la gélatinisation.

La cellulose se présente dans la capacité de nitration sous forme d'un cylindre vertical de 27 cm. de haut et 10 cm. de diamètre. Cette forme est particulièrement commode pour l'étude de l'évolution de la nitration du haut en bas de la masse de cellulose.

Des thermocouples pénètrent sous gaine d'aluminium dans la cellulose, l'un H dans le haut et dans l'axe du cylindre, les deux autres B₁ et B₂ dans le bas (B₁ dans l'axe du cylindre, B₂ près de la paroi), c'est-à-dire dans la partie de la masse de cellulose traversée en dernier lieu par les vapeurs d'acide nitrique.

Marche des nitrations.

Les différents essais ont été effectués en utilisant 5 litres d'acide nitrique de concentration comprise entre 99 0/0 et 100 0/0 (soit 7,65 kg.), obtenu par distillation préalable d'acide à 48° Bé (acide à 95 0/0). Après nitration de 100 g. de linters de coton sec, donnant par exemple 179 g. de nitrocellulose à 13,75 0/0 d'azote et 31,7 g. d'eau, le titre de l'acide baisse légèrement dans le bouilleur (0,5 0/0 environ), mais la concentration des vapeurs émises reste très voisine de 100 0/0.

Examinons comment se présentent les variations de température données par les thermocouples H, B₁, B₂, pénétrant dans la masse de cellulose, au cours d'une opération (essai n° 10, courbes de la figure 1, p. suivante).

La température initiale de la capacité de nitration étant réglée, le bouilleur est mis en marche (temps 0). Après passage de quelques vapeurs nitreuses, visibles dans un viseur (minute 2), et le début de distillation de l'acide (minute 3) (température des vapeurs d'acide nitrique 40°), un rapide accroissement de température se produit en H (minute 5), puis en B₁ et B₂ (minute 6). Les maxima de température atteint (47° H, 51°,5 B₁ et B₂) (minute 7 et minute 8) correspondent à des accroissements de température de 8°,5 (H), 11°,5 (B₁) et 11° (B₂).

Après passage au maximum, la température décroît, passe par un minimum et croît à nouveau légèrement. Ce dernier phénomène,

assez net dans la partie inférieure de la masse de cellulose (B_1 et B_2), est à peine perceptible dans la partie supérieure (H) située vers l'arrivée des vapeurs.

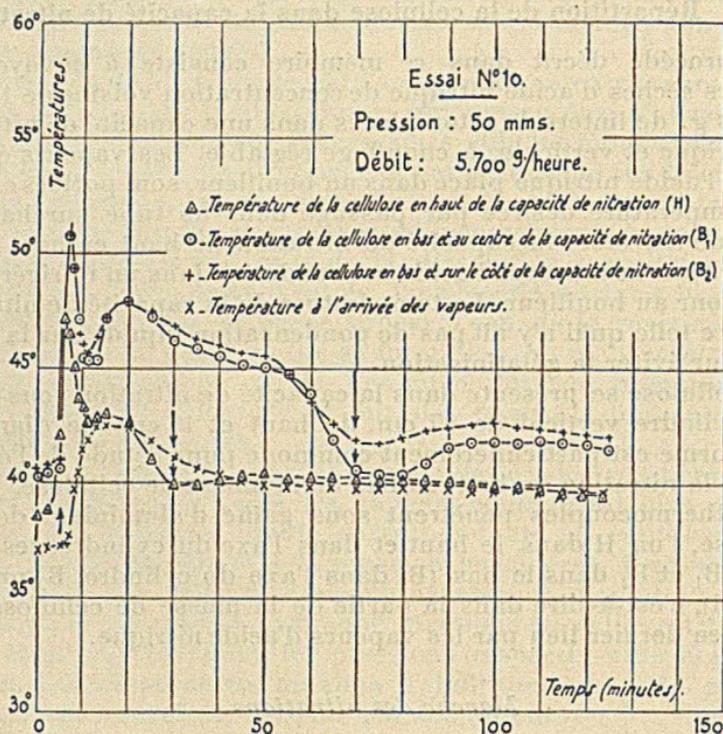


Fig. 1

Variation des températures de la cellulose et des vapeurs d'acide pendant la nitration.

La température H atteint assez vite un minimum (minute 30) voisin de la température initiale et de celle d'arrivée des vapeurs (40°) puis reste sensiblement constante. Dans la partie inférieure (B_1 et B_2) la température continue à se maintenir à une valeur plus élevée pendant un certain temps, on constate ainsi la présence d'une sorte de palier, puis vers la 50^e minute la température baisse à nouveau rapidement et atteint, comme précédemment pour H, la température d'équilibre (minute 70), la réaction exothermique apparente est terminée.

Le fait que les diverses parties de la masse de cellulose ne sont pas soumises en début de nitration à des vapeurs d'acide de même concentration explique la différence des phénomènes observés entre le haut et le bas de la masse de cellulose. Tandis que les portions situées vers l'arrivée des vapeurs reçoivent immédiatement de l'acide très concentré, les autres par suite de la formation de l'eau de réaction des premières, sont traversées par des vapeurs d'autant plus diluées qu'elles sont placées plus bas dans la capacité de nitration. La concentration des vapeurs augmente au cours du temps dans les parties basses, à mesure que la réaction se poursuit et que l'eau est éliminée, pour atteindre finalement la

même valeur dans toute la capacité. Ainsi une première phase de la nitration aurait lieu dans le bas de la masse de cellulose au moment de l'arrivée des vapeurs diluées d'acide nitrique (premier maximum de température), puis des vapeurs plus riches parvenant aux parties inférieures il se produit un nouvel accroissement de l'effet thermique (deuxième maximum). De plus la durée de la réaction est plus considérable dans les régions ne recevant des vapeurs concentrées que lorsque la nitration des parties supérieures est suffisamment avancée.

Les diverses courbes de température obtenues dans les autres essais présentent un aspect semblable. Toutefois le deuxième maximum de température disparaît lorsque la température devient plus élevée (essai 9, figure 2) ou lorsque la pression augmente (essai 11, figure 3). En outre lorsque la température initiale de la cellulose est assez élevée, le phénomène exothermique devient peu marqué (essai 9, figure 2).

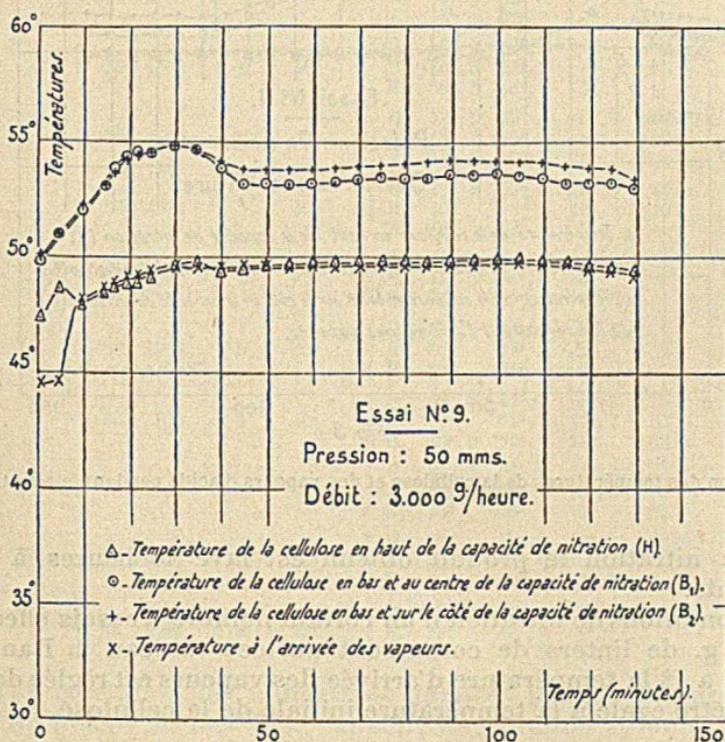


Fig. 2

Variation des températures de la cellulose et des vapeurs d'acide pendant la nitration.

D'une manière générale, ainsi qu'il apparaît dans les diverses courbes les indications du thermocouple B_1 sont plus nettes que celles donnée par B_2 . Ce dernier thermocouple, placé sur le côté de la capacité de nitration subissant plus fortement l'influence calorifique des parois.

Il est ainsi possible, grâce à des mesures de température, de

suivre l'évolution de la nitration en fonction du temps. La fin de la réaction exothermique apparente correspond à la formation d'une nitrocellulose de taux d'azote voisin de 13 0/0, mais un traitement plus prolongé est susceptible d'augmenter encore cette valeur.

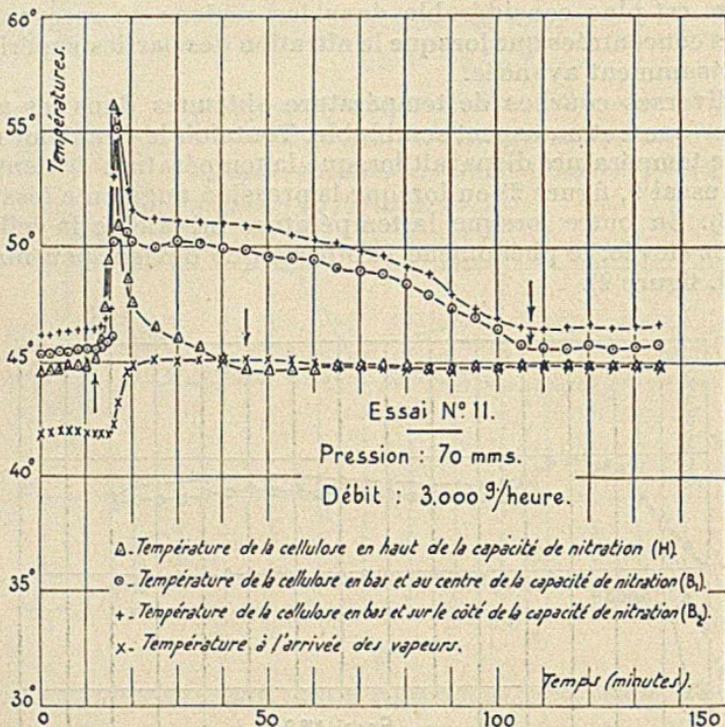


Fig. 3

Variation des températures de la cellulose et des vapeurs d'acide pendant la nitration.

Après nitration le produit obtenu est lavé 48 heures à l'eau bouillante.

Les conditions de nitration d'un certain nombre d'essais effectués sur 100 g. de linters de coton sont portées tableau 2. Dans les essais 7 à 13 la température d'arrivée des vapeurs est réglée de manière à être égale à la température initiale de la cellulose.

La réaction exothermique.

Au moment de l'arrivée des vapeurs d'acide nitrique sur la cellulose, il se produit une réaction exothermique avec formation de nitrocellulose et élimination d'eau. Cet effet exothermique se traduit, ainsi qu'il apparaît ci-dessus, par une élévation de température de la masse de cellulose. Examinons dans quelle mesure les différents facteurs conditionnant la nitration interviennent à ce sujet.

TABLEAU II.

- A. N° de l'essai.
 B. Pression en mm. Hg.
 C. Débit d'acide g. heure.
 D. Durée totale de la nitration.
 E. Température d'arrivée des vapeurs d'acide.
 F. Température de la cellulose avant la réaction exothermique.
 G. Température maximum (réaction exothermique).
 H. élévation de la température lors de la réaction.
 I. Durée de la réaction exothermique.

A	B	C	D	E	F	G	H	I
1	50	4500	30 m.	35°	{ H 38° B ₁ 39° B ₂ 40°	50° 50°,5 50°,5	12° 11°,5 10°,5	
2	50	4500	2 h.	34°,5	{ H 37°,5 B ₁ 39° B ₂ 39°,5	45°,5 51°,5 49°,5	8° 12°,5 10°	35 m. 85 m. 85 m.
3	50	4500	35 m.	36°	{ H 41° B ₁ 44° B ₂ 44°	45°,5 50°,5 49°	4°,5 6°,5 5°	30 m.
4	50	4500	2 h.	35°	{ H 40°,5 B ₁ 44°,5 B ₂ 45°	46°,5 52° 52°	6° 7°,5 7°	35 m. 70 m. 70 m.
5	50	4500	2 h.	40°	{ H 46°,5 B ₁ 50°,5 B ₂ 50°,5	50°,5 55°,5 55°,5	4° 5° 5°	23 m. 55 m.
6	50	3500	2 h.	37°,5	{ H 43°,5 B ₁ 45° B ₂ 44°,5	50° 53° 50°,5	6°,5 8° 6°	42 m. 100 m. 105 m.
7	50	3000	2 h.	40°	{ H 39°,5 B ₁ 40° B ₂ 40°	50° 53° 53°	10°,5 13° 13°	45 m. 110 m.
8	50	3000	2 h.	45°	{ H 44°,5 B ₁ 44°,5 B ₂ 45°	55° 54°,5 54°,5	10°,5 10° 9°,5	
9	50	3000	2 h.	50°	{ H 47°,5 B ₁ 50° B ₂ 50°	50° 55° 55°	2°,5 5° 5°	
10	50	5700	2 h.	40°	{ H 38°,5 B ₁ 40° B ₂ 40°,5	47° 51°,5 51°,5	8°,5 11°,5 11°	25 m. 65 m. 65 m.
11	70	3000	2 h.	45°	{ H 44°,5 B ₁ 45°,5 B ₂ 46°	56° 55° 56°	11°,5 9°,5 10°	35 m. 95 m. 95 m.
12	35	4500	40 m.	36°	{ H 36° B ₁ 36° B ₂ 36°	43° 46°,5 46°,5	7° 10°,5 10°,5	32 m.
13	35	4500	70 m.	35°	{ H 35° B ₁ 35° B ₂ 35°	42° 44°,5 43°,5	7° 9°,5 8°,5	35 m.

Si l'on considère les indications données par les thermocouples B₁ et B₂, placés au bas de la capacité de nitration et moins influencés que le thermocouple H par l'action directe des vapeurs d'acide (température des vapeurs et débit), on trouve pour la moyenne des maxima à chaque *pression* (tableau 3).

TABLEAU III.

Pression	Moyenne des maxima
35 mm.	45°,5 (4 résultats 44°,5 à 46°,5).
50 mm.	53° (20 résultats compris entre 50°,5 et 55°,5 en outre 49°, 49°,5 50° et 56°,5).
70 mm.	55° (4 résultats).

La température maximum atteinte est donc d'autant plus considérable que la pression est plus élevée.

On remarque que pour une même pression le maximum de température est toujours à peu près le même quelle que soit la température initiale de nitration, et que par conséquent l'élévation de température est, toutes choses égales par ailleurs, d'autant moins considérable que la température initiale de la cellulose est plus élevée.

Cependant le maximum de température atteint ne dépend pas exclusivement de la pression. La masse de cellulose traitée intervient, les faibles quantités de cellulose subissant plus fortement l'influence thermique des vapeurs d'acide (action en général refroidissante) ; les différences observées ici à ce sujet sont importantes s'il s'agit de quantités de celluloses dix fois moindres (10 g.), mais assez faibles dans le passage de 50 à 100 g.

En outre une faible densité de chargement de l'appareil (densité apparente du linters de coton utilisé 0,05), un débit d'acide considérable favorisent l'obtention de maxima un peu moins élevés. Les différences observées tableau 3 sont principalement dues aux variations du débit d'acide.

Enfin à côté des pertes calorifiques que la masse en réaction subit du fait du passage des vapeurs nitriques, les échanges thermiques avec l'extérieur (parois de la capacité de nitration) sont peu importants, la surface totale offerte par les fibres de cellulose étant beaucoup plus considérable que la surface apparente de la masse.

Les résultats précédents semblent indiquer que l'effet thermique de la réaction décroît avec la température et qu'il deviendrait nul à une certaine température pour une pression donnée. On peut se demander s'il n'y aurait pas à cette température équilibre entre la

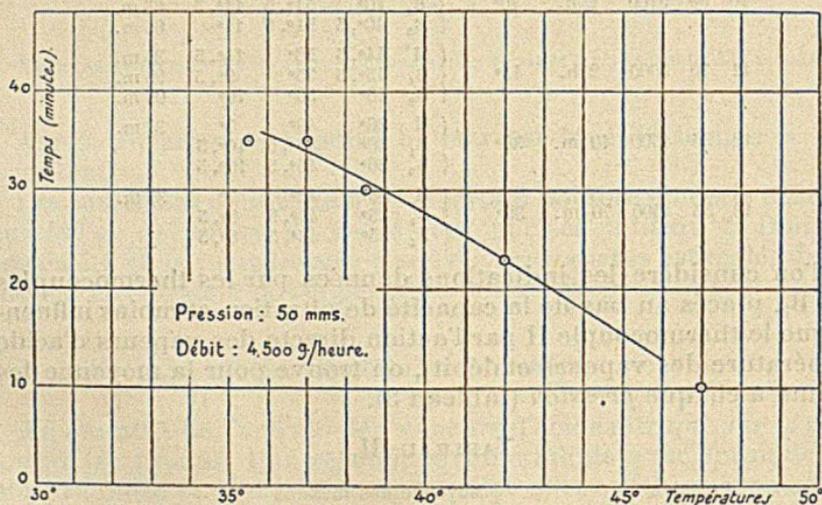


Fig. 4

Variation de la durée de nitration (obtention de nitrocelluloses à 13 % N) en fonction de la température.

nitration de la cellulose et la dissociation de la nitrocellulose formée. Ceci semble en relation avec l'obtention de nitrocelluloses de faibles taux d'azote lorsqu'on effectue les nitrations à des températures trop élevées (*).

La durée de la nitration apparente c'est-à-dire le temps pratiquement nécessaire pour que le taux d'azote de la nitrocellulose atteigne une valeur de 13 0/0 environ, diminue lorsque la température augmente. Les variations de cette durée de nitration en haut de la masse de cellulose traitée (indications du thermocouple II) en fonction de la température initiale de la cellulose sont représentées sur la courbe de la figure 4. Les 5 essais dont les résultats ont servi à tracer cette courbe ont été effectués dans des conditions par ailleurs analogues avec 100 g. de linters de coton, sous 50 mm. de pression et un débit d'acide de 4500 g. heure. Les résultats obtenus à 47° sont peu nets, il y aurait peut être déjà à cette température un début de décomposition de la nitrocellulose. Une courbe d'allure comparable à la précédente s'obtiendrait en considérant la durée de la nitration apparente en bas de la masse de cellulose, mais les temps nécessaires à la réaction sont beaucoup plus grands.

Pour une même température et un même débit d'acide nitrique le temps nécessaire à la nitration est d'autant plus court que la pression est plus basse, toutefois une pression plus élevée permettant d'opérer à plus haute température, tout en évitant la décomposition de la nitrocellulose formée, il est possible de réduire ainsi la durée de la nitration. Pour une même température et une même pression la nitration est d'autant plus rapide que le débit d'acide nitrique est plus considérable.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) A. BOUCHONNET, F. TROMBE et G. PETITPAS, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 560.
- (2) A. BOUCHONNET, F. TROMBE et G. PETITPAS, *Mémorial des Poudres*, 1938, 28, 308.
- (3) A. VOIGT, D. R. P. n° 249.272, 1907.
- (4) A. VOIGT, D. R. P., n° 246.269, 1912.
- (5) ROGOWIN et TICHONOW, *Cellulosechemie*, 1934, 15, 102.
- (6) A. BOUCHONNET, F. TROMBE et G. PETITPAS, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 894.
- (7) PASCAL et GARNIER, *Ann. Chim. Phys.*, 1921, 15, 253.
- (8) G. L. WILSON et F. D. MILES, *Trans. Faraday Soc.*, 1940, 36, 356.

(*) Les propriétés des nitrocelluloses préparées par cette méthode, seront examinées dans une note ultérieure.

(Laboratoire de Chimie Minérale, Institut de Chimie, Paris.)

N° 29. — Propriétés des cotons nitrés par l'acide nitrique en vapeurs; par Marc FOEX.

(17.2.1941.)

L'auteur examine les diverses propriétés des linters de coton nitrés par les vapeurs sèches d'acide nitrique à 100 0/0. On obtient en particulier des nitrocelluloses à forts taux d'azote, atteignant 13,89 N 0/0. Les influences des différents facteurs conditionnant la nitration (temps, température, pression...) sur les caractéristiques des nitrocelluloses sont successivement étudiées. Un parallèle entre les propriétés de ces nitrocelluloses et de celles obtenues par trempage dans les mélanges sulfonitriques termine ce travail.

Dans une note précédente (1) l'auteur a étudié la nitration des linters de coton par les vapeurs sèches d'acide nitrique à 100 0/0. Les vapeurs d'acide nitrique sont envoyées sous pression réduite (35 à 70 mm. de mercure) sur 100 g. de coton préalablement porté à une température déterminée (34° à 55°). Il se produit une réaction exothermique, qui est suivie à l'aide de thermocouples pénétrant sous gaine d'aluminium dans la masse de cellulose; après une élévation momentanée la température se stabilise.

La masse de cellulose se présente dans la capacité de nitration sous forme d'un cylindre de 27 cm. de hauteur et de 10 cm. de diamètre et est traversée du haut en bas par les vapeurs d'acide nitrique. Elle est, après nitration, divisée de haut en bas en trois fractions égales (S), (C) et (I) (supérieure, centrale et inférieure), puis chacune de ces fractions est traitée pendant 48 heures par de l'eau à l'ébullition (a).

Les déterminations suivantes ont été effectuées sur chacune des 3 portions des divers essais :

- 1°) taux d'azote;
- 2°) solubilité dans le mélange éther-alcool 2-1
- 3°) viscosité des solutions acétoniques à 1 0/0, à 15°
- 4°) stabilité (épreuve à 110°).

En outre des investigations effectuées au moyen de rayons X ont été publiées antérieurement par G. Champetier et l'auteur (2 et 3).

Les taux d'azote ont été déterminés par la méthode de Dewarda. La nitrocellulose est dissoute dans une lessive de potasse, puis la

(a) Ce temps de lavage (48 heures) a été choisi à priori, mais il n'est pas nécessaire d'effectuer des traitements aussi prolongés. Ainsi les nitrocelluloses traitées une demi-heure à l'eau bouillante possèdent des propriétés de stabilité voisines de celles lavées 48 heures. Deux heures de lavage par l'eau bouillante sont suffisantes. La stabilisation des nitrocelluloses préparées en phase vapeur est donc plus rapide que celles des celluloses nitrées par les bains sulfonitriques. Cette différence est due pour une part à la faible quantité d'acide nitrique résiduaire retenue par les celluloses nitrées par les vapeurs sèches d'acide nitrique et d'autre part à l'absence d'éthers sulfonitriques d'élimination difficile tels qu'il s'en forme à côté des nitrocelluloses préparées par trempage dans les bains sulfonitriques.

solution ainsi formée est traitée par l'alliage Dewarda (Al 50, Cu 45, Zn 5). L'ammoniac dégagé est recueilli dans une quantité connue d'acide sulfurique titré. On dose ensuite l'acide en excès.

Les solubilités dans le mélange éther-alcool dit éther à 56° Bé (2 parties en volume d'éther sulfurique à 65° pour une partie d'alcool à 95°) sont obtenues en agitant un poids donné de nitrocellulose (1 g. 5, environ) dans 150 cm³ d'éther-alcool, après repos on prélève une portion de la solution, de laquelle on sépare la nitrocellulose dissoute par addition d'eau.

Les viscosités des solutions à 1 0/0 de nitrocelluloses dans l'acétone sont déterminées par la mesure des vitesses d'écoulement de ces solutions dans un tube capillaire et en comparant ces résultats avec ceux obtenus avec des liquides de viscosité connue (viscosité de l'acétone à 15°. $\eta = 3,44 \times 10^{-3}$ c. g. s.).

Les épreuves de résistance à 110° ont été effectuées par M. Demougin que je remercie bien vivement ici. Les nitrocelluloses sont chauffées à 110° en présence de papier de tournesol, on note le temps au bout duquel le papier commence à rougir par suite d'un début de dissociation de la nitrocellulose.

Un certain nombre des résultats obtenus avec des préparations portant sur 100 g. de cellulose figurent sur le tableau 1. (p. 392).

Influence des différents facteurs conditionnant la nitration sur les nitrocelluloses obtenues.

Selon les conditions de la nitration les nitrocelluloses obtenues possèdent des caractéristiques fort différentes. Examinons à ce sujet l'influence des principaux facteurs.

Le temps. — Les essais 1 et 2 ne diffèrent que par la durée de la nitration. Il en est de même des essais 3 et 4 ou encore des essais 12 et 13.

Les taux d'azote tendent avec le temps de nitration vers une valeur limite maximum dans les conditions de l'expérience. Toutefois si le taux d'azote de la partie supérieure (S) se rapproche rapidement de ce maximum, il n'en est pas de même pour la partie centrale (C) et surtout pour la partie inférieure (I). Cela se conçoit aisément, la cellulose de ces dernières régions commençant à être nitrée par des vapeurs d'acide diluées par l'eau de réaction des parties supérieures, il est nécessaire d'attendre la fin de la réaction dans le haut de la capacité de nitration pour que les portions sous-jacentes soient atteintes par l'acide concentré. Toutefois le taux d'azote maximum susceptible d'être obtenu après un temps de nitration suffisamment long est toujours élevé avec les vapeurs d'acide concentré (13,3 à 13,89 N 0/0) si la température ne dépasse cependant pas une certaine valeur pour la pression considérée (début de décomposition de la nitrocellulose).

La fin de la réaction exothermique, constatée à l'aide de thermocouples, correspond à l'obtention de nitrocelluloses de taux d'azote voisin de 13 0/0. En prolongeant l'opération le taux d'azote augmente encore légèrement. Cela n'est toutefois plus exact par

TABLEAU I. (b)

A. N° de l'essai.

B. Pression en mm. Hg.

C. Débit d'acide g. heure.

D. Durée totale de la nitration.

E. Température d'arrivée des vapeurs d'acide.

F. Température moyenne initiale de la cellulose.

G. Taux d'azote N 0/0.

H. Solubilité 0/0 dans l'éther-alcool 2-1.

I. Viscosité des solutions acétoniques à 1 0/0, c.g.s., à 15°, $\eta \times 10^3$.

J. Stabilité, épreuve à 110°.

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J				
									1	2			
1	50	4500	30 m.	33°	38°, 5	S	13,30	65	15				
						C	10,60						
						I	6,35						
2	50	4500	2 h.	34°, 5	38°, 5	S	13,44	6	19	8 h.	8 h. 10		
						C	13,52			7	15	7 h. 50	7 h.
						I	13,40			26	12	7 h. 10	7 h. 50
3	50	4500	35 m.	36°	43°	S	13,20	26	13				
						C	12,00						
						I	6,29						
4	50	4500	2 h.	35°	43°	S	13,25	46	14				
						C	13,28			40	12		
						I	13,08			67	(10)		
5	50	4500	2 h.	40°	48°, 5	S	12,14	100	11	9 h. 15	9 h. 30		
						C	12,31			100	9	8 h. 50	9 h.
						I	11,57			100	(9)	9 h. 15	9 h. 20
6	50	3500	2 h.	37°, 5	44°	S	13,83	2	16	6 h. 40	6 h. 40		
						C	13,89			4	15	7 h.	6 h. 20
						I	13,15			(20)	(12)	7 h.	7 h. 30
7	50	3000	2 h.	40°	40°	S	13,69	5	15	6 h. 25	6 h. 15		
						C	13,67			9	14	7 h. 25	7 h. 10
						I	13,02					8 h.	8 h.
8	50	3000	2 h.	45°	44°, 5	S	13,73	5,5	12	6 h. 10	6 h. 10		
						C	13,55			13	12	7 h.	7 h. 15
						I	12,74			(35)	(10)	7 h. 15	7 h. 10
9	50	3000	2 h.	50°	49°	S	10,89			6 h.	6 h.		
						C	9,00						
						I	7,12						
10	50	5700	2 h.	40°	39°, 5	S	13,77	5	13	7 h. 45	8 h.		
						C	13,78			5	14	7 h. 45	7 h. 50
						I	13,72			5,5	14	6 h. 25	6 h. 15
11	70	3000	2 h.	45°	45°	S	13,64	11	13	4 h. 10	4 h.		
						C	13,81			8	14	5 h. 40	5 h. 40
						I	13,50			15	14	3 h. 40	4 h.
12	35	4500	40 m.	36°	35°	S	13,36	40	15	7 h. 50	7 h. 20		
						C	12,20					8 h. 45	8 h. 30
						I	7,60					9 h. 30	9 h. 45
13	35	4500	70 m.	33°	35°	S	13,87	4	14	6 h. 50	6 h. 50		
						C	13,80			10	15	6 h. 50	6 h. 50
						I	12,93			20	13	8 h. 20	8 h. 30

suite de la décomposition des produits obtenus (essai n° 5) lorsque la cellulose a été traitée à une température trop élevée.

(b) Les viscosités des solutions acétoniques préparées à partir de nitrocelluloses ne se dissolvant pas tout à fait dans l'acétone ont été placés entre parenthèses, ainsi que les solubilités correspondantes dans l'éther-alcool 2-1. Les résultats obtenus avec les nitrocelluloses moins solubles dans l'acétone ne sont pas portés sur le tableau.

Des constatations analogues peuvent être faites en ce qui concerne les solubilités des différentes parties (S), (C) et (I) dans l'éther-alcool 2-1, ainsi que pour les viscosités des solutions acétoniques correspondantes. Un temps de nitration suffisant homogénéise ces qualités du haut en bas de la capacité de nitration.

La température. — Deux séries d'essais en fonction de la température ont été effectués : Ce sont d'une part les essais 2,4 et 5 et de l'autre les essais 7, 8 et 9, pour ces derniers la température des vapeurs est égale à la température initiale de la cellulose.

Les taux d'azote obtenus pour les différentes parties (S), (C) et (I) de la nitrocellulose, dans les essais 7, 8 et 9 sont représentés figure 1 en fonction de la température de nitration.

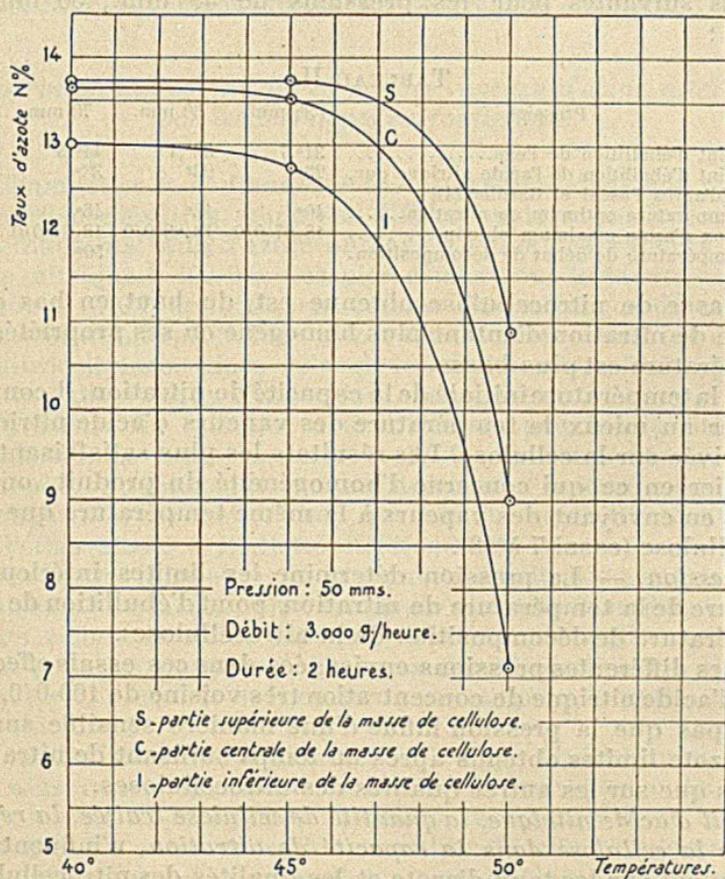


Fig. 1

Variation du taux d'azote des nitrocelluloses en fonction de la température de nitration.

Les essais effectués aux températures les plus élevées donnent des taux d'azote plus bas. Les nitrocelluloses obtenues essai 9 (50° sous 50 mm. de pression) brunissent fortement à la stabilisation (surtout pour la partie supérieure), de plus elles sont extrêmement friables et peu solubles dans l'acétone ou le mélange éther-alcool 2-1. Tout indique qu'elles ont subies une dissociation ou une dégrada-

tation ou les 2 actions simultanément ainsi que le montre leur diagramme de diffraction aux rayons X [apparition des bandes caractéristiques de la cellulose (2 et 3)] ou leur peu de stabilité à 110°.

Les produits nitrés à des températures suffisamment basses pour provoquer une condensation des vapeurs d'eau ou d'acide nitrique présentent des parties dures et glacées, provenant de la gélatinisation des nitrocelluloses formées (essai 1 et 2). Les taux d'azote des produits ainsi obtenus sont toutes choses égales par ailleurs, un peu moins élevés qu'en l'absence de toute condensation.

Les températures optima pour l'obtention de nitrocelluloses à taux d'azote élevé ainsi que les températures de début de décomposition sont les suivantes pour les pressions de 35 mm., 50 mm., et 70 mm. :

TABLEAU II.

Pression	35 mm.	50 mm.	70 mm.
Point d'ébullition de l'eau.....	31°,7	38°,1	44°,5
Point d'ébullition de l'acide nitrique pur. [d'après Pascal et Garnier (4)]	25°	29°	33°
Température optimum de nitration.....	40°	43°	46°
Taux d'azote maximum obtenu.....	13,87 0/0	13,89 0/0	13,81 0/0
Température de début de décomposition.		48°	50°

La masse de nitrocellulose obtenue est du haut en bas de la capacité de nitrification d'autant plus homogène en ses propriétés que la température est plus basse.

Outre la température initiale de la capacité de nitrification, il convient de régler au mieux la température des vapeurs d'acide nitrique à leur arrivée sur la cellulose. Les résultats les plus satisfaisants, en particulier en ce qui concerne l'homogénéité du produit, ont été obtenus en envoyant des vapeurs à la même température que celle de la cellulose (essai 7 à 13).

La pression. — La pression détermine les limites inférieure et supérieure de la température de nitrification (point d'ébullition de l'eau et température de décomposition de la nitrocellulose).

Pour les différentes pressions envisagées dans ces essais effectués avec de l'acide nitrique de concentration très voisine de 100 0/0, il ne semble pas que la pression influe d'une manière sensible sur les taux d'azote limites obtenus après un temps suffisant de nitrification, non plus que sur les autres qualités des nitrocelluloses.

Le débit d'acide nitrique, la quantité de cellulose traitée, la répartition de la cellulose dans la capacité de nitrification, n'influent pas sensiblement sur les taux d'azote et les qualités des nitrocelluloses obtenues après un temps suffisant de nitrification. Toutefois un débit rapide, de faibles quantités de cellulose et une répartition égale (cardage) de la cellulose dans la capacité de nitrification favorisent l'obtention de produits homogènes.

F. Trombe et ses collaborateurs (5 et 6) ont montré comment le taux d'azote des nitrocelluloses diminue lorsque la dilution des vapeurs d'acide nitrique augmente. Ce phénomène apparaît également dans les essais examinés ici, la cellulose placée dans la partie inférieure de la capacité de nitrification recevant pour commencer des

vapeurs diluées par l'eau formée dans la nitration des parties supérieures. *La nature de la cellulose* utilisée ne semble pas d'après F. Trombe provoquer de différences très importantes quand aux propriétés des nitrocelluloses obtenues.

La forme de la capacité de nitration. — La forme de la capacité de nitration utilisée (cylindre de 27 cm. de haut et 10 cm. de diamètre) a permis d'étudier la nitration en phase vapeur de couches épaisses de cellulose, mais est défavorable à l'obtention de produits homogènes. Le meilleur procédé consisterait à faire subir aux différentes parties de la masse de cellulose un traitement aussi semblable que possible, on peut en particulier parvenir à ce résultat en utilisant une capacité de nitration permettant de traiter la cellulose répartie en couches relativement minces sur de grandes surfaces.

Comparaison des cotons nitrés par les vapeurs d'acide nitrique et par les mélanges sulfonitriques.

G. Champetier et l'auteur (2 et 3) ont examiné dans une publication antérieure les diagrammes de diffraction de rayons X de nitrocotons à différents taux d'azote obtenus à l'aide des vapeurs sèches d'acide nitrique à 100 0/0. Les nitrocotons dont le taux d'azote est inférieur à 13 0/0 apparaissent comme des mélanges de cellulose inaltérée et de nitrocellulose à fort taux d'azote voisin de celui de la trinitrocellulose, alors qu'avec les mélanges sulfonitriques les produits à divers taux d'azote sont homogènes.

La présence de cellulose non nitrée ou peu nitrée dans une nitrocellulose de taux d'azote 11, 5-13 0/0 y est confirmée également par une solubilité incomplète dans l'acétone ou la lessive de potasse de l'échantillon considéré, ainsi que par une solubilité insuffisante dans l'éther-alcool 2-1. Cette hétérogénéité se rencontre surtout dans les parties inférieures de la capacité de nitration, ces dernières ne subissant en général qu'un temps de nitration insuffisant par les vapeurs riches en acide nitrique. C'est en particulier ce qui se produit pour les portions inférieures des nitrocelluloses obtenues aux essais 4, 5, 6, 7 et 8. Il en est de même pour la partie centrale de l'essai 12.

Les nitrocelluloses à fort taux d'azote apparaissent comme homogènes ainsi que le montrent, en dehors de leur spectre de diffraction de rayons X, leur bonne solubilité dans l'acétone ou la lessive de potasse. En outre un certain nombre de nitrocelluloses moins nitrées (12 à 13 0/0 d'azote) sont également solubles dans l'acétone ou la lessive de potasse et ne paraissent pas contenir d'éléments peu nitrés. Ces derniers nitrocotons sont également très solubles (90-100 0/0) dans l'éther-alcool 2-1.

A taux d'azote égal la solubilité dans l'éther-alcool 2-1 est un peu plus grande pour les nitrocelluloses à fort taux d'azote préparées par la présente méthode que pour celles obtenues par trempage dans les bains sulfonitriques, ainsi que le mettent en évidence les résultats portés sur le tableau 3. Les solubilités dans l'éther-alcool 2-1 des nitrocelluloses de taux inférieurs à 13 0/0, dont l'hétérogénéité

est décelée par ailleurs (solubilité incomplète dans l'acétone ou la lessive de potasse) ne figurent pas dans ce tableau.

TABLEAU III.

Taux d'azote N 0/0	Solubilités dans l'éther-alcool 2-1	
	Nitration sulfonitrique	Nitration vapeurs nitriques
> 13,4		< 15 0/0
à 13,4	< 15 0/0	15 à 70 0/0
12,75 à 13	< 30 0/0 (c)	90 à 100 0/0
12,5 à 12,75	50 0/0 à 100 0/0 (c)	
12 à 12,5	95 0/0 à 100 0/0 (c)	

Les viscosités des solutions acétoniques sont au moins égales à celles obtenues avec les nitrocelluloses préparées par trempage.

Les différences de solubilités dans l'éther-alcool 2-1 sont peut-être en relation avec l'écartement plus considérable des chaînes cellulosiques précédemment mis en évidence à l'aide des rayons X dans le cas de nitrations par les mélanges sulfonitriques par G. Champetier et l'auteur (2 et 3). Le plus fort écartement des chaînes cellulosiques avait été attribué à l'action gonflante intramacellaire du milieu liquide ou à la formation de composés intermédiaires ou accessoires.

La nitration de la cellulose par les vapeurs d'acide nitrique (réaction ne faisant intervenir aucun solvant ou composé intermédiaire ou accessoire) donne donc des produits dont les propriétés paraissent différer sensiblement de celles des nitrocelluloses préparées par trempage dans les bains sulfonitriques. Les différences observées sont les suivantes :

1° Manque d'homogénéité des celluloses moyennement nitrées obtenues par les vapeurs d'acide nitrique 100 0/0. Cependant en utilisant des vapeurs d'acide nitrique diluées par la vapeur d'eau il est possible d'obtenir des nitrocelluloses homogènes et de taux d'azote moyen ; mais dans chaque cas les nitrocelluloses ne sont bien homogènes que si un temps de nitration suffisant a permis d'atteindre un taux d'azote voisin du taux d'azote maximum qu'il est possible d'obtenir dans les conditions opératoires (ce taux d'azote est d'autant plus élevé que les vapeurs d'acide nitrique sont plus concentrées).

2° La solubilité dans l'éther-alcool 2-1 des nitrocelluloses fortement nitrées préparées en phase vapeur est un peu plus forte à taux d'azote égal que celle des celluloses nitrées par trempage dans les bains sulfonitriques.

3° Les celluloses nitrées par les vapeurs d'acide nitrique sont plus stables que les nitrocelluloses préparées dans les bains sulfonitriques : Les temps de lavages par l'eau bouillante nécessaires à l'obtention d'une bonne stabilité sont beaucoup plus courts.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) M. FOEX, *Bull. Soc. Chim.*, 1941, 8, 381.
- (2) G. CHAMPETIER et M. FOEX, *C. R.*, 1940, 211, 468.
- (c) D'après ULMANN (7).

- (3) G. CHAMPETIER et M. FOEX, *Bull. Soc. Chim.*, 1941, 8, 115.
 (4) P. PASCAL et GARNIER, *Ann. Chim. Phys.*, 1921, 15, 253.
 (5) A. BOUCHONNET, F. TROMBE et G. PETITPAS, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 560.
 (6) A. BOUCHONNET, F. TROMBE et G. PETITPAS, *Mémorial des Poudres*, 1938, 28, 308.
 (7) ULLMANN, *Enzyk.*, 1917, 5, 96.

(Laboratoire de Chimie Minérale, Institut de Chimie, Paris).

N° 30. — Recherches sur le diosephosphate. III. Applications analytiques de l'hydrolyse acide du diosephosphate à la minéralisation par voie humide du phosphore des glycéro-phosphates et à la recherche des glycérophosphates dans les inositophosphates ; par MM. Paul FLEURY et Jean COURTOIS.

(9.11.1940.)

Nous avons indiqué dans le mémoire précédent que le diosephosphate qui se forme par oxydation périodique de l' α -glycérophosphate est rapidement hydrolysé par les acides minéraux. Il nous a paru intéressant d'utiliser cette propriété pour doser le phosphore des glycérophosphates qui sont très difficilement hydrolysables par les acides minéraux.

Le β -glycérophosphate étant transposé en α par chauffage en milieu acide il est possible de libérer l'acide phosphorique des glycérophosphates par chauffage avec une solution sulfurique d'acide périodique.

L'action de ce réactif sur les inositophosphates n'amène pas la formation de fonctions aldéhydiques tandis que l'action sur les glycérophosphates en libère, il est ainsi possible de rechercher les glycérophosphates dans les inositophosphates.

Introduction.

Dans le mémoire précédent (4) nous avons pu observer que l'acide sulfurique hydrolysait rapidement le diosephosphate. Nous avons cherché à utiliser cette propriété pour doser l'acide phosphorique des glycérophosphates. Les résultats obtenus au cours de nos expériences nous ont permis de proposer une technique de recherche des glycérophosphates dans les inositophosphates.

I. — Minéralisation par voie humide du phosphore des glycérophosphates.

Le dosage du phosphore des glycérophosphates n'est possible qu'en détruisant la matière organique par les méthodes classiques : calcination directe ou en présence d'oxydants ; la grande stabilité des glycérophosphates vis-à-vis des acides et alcalis dilués ne permet pas d'utiliser ces réactifs pour en libérer l'acide phosphorique. Nous avons cherché à mettre au point une technique simple

et rapide de minéralisation par voie humide en passant par l'intermédiaire du diosephosphate.

L'acide β -glycérophosphorique n'étant pas oxydé à froid par l'acide periodique P. Fleury et R. Paris (7), nous avons recherché s'il était possible de l'oxyder à chaud : M^{lle} Bailly (2) a montré en effet que par chauffage avec les acides forts le β -glycérophosphate se transformait en α , corps qui est oxydable par l'acide periodique.

Nous avons pu vérifier qu'effectivement l'acide β -glycérophosphorique réduisait à chaud l'acide periodique.

2 cm³ de β -glycérophosphate M/10 sont additionnés de 15 cm³ d'acide periodique N/10 et 10 cm³ de SO₄H₂ 2N.

Le flacon est porté un temps variable sur un bain-marie bouillant et l'acide periodique en excès titré par la technique iodométrique indirecte à l'anhydride arsénieux décrite par l'un de nous, P. Fleury et J. Lange (5).

Nos résultats sont rassemblés dans le tableau I.

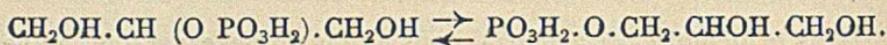
TABLEAU I.

Durée de la réaction (en minutes)	Acide periodique M/20 consommé	
	Témoin	β glycérophosphate
30	0,22	6,15
60	0,3	7,6
90	0,4	8,4
120	0,4	8,7

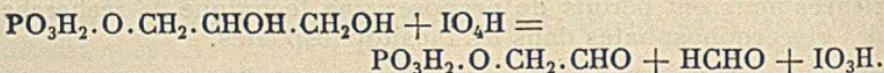
Comme nous l'avions prévu le β -glycérophosphate réduit à chaud l'acide periodique. Une molécule de β -glycérophosphate consommant 2 atomes d'oxygène.

Comment s'effectue cette réduction ? Il est vraisemblable que l'on a successivement les quatre réactions suivantes :

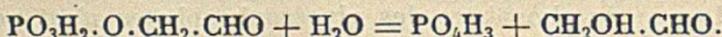
1° Le β -glycérophosphate est transformé en α -glycérophosphate sous l'influence de l'acide dilué à chaud.



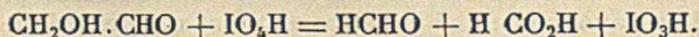
2° L'acide α -glycérophosphorique est oxydé par l'acide periodique en diosephosphate et aldéhyde formique.



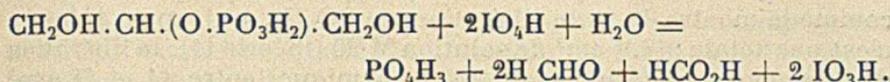
3° Le diosephosphate est hydrolysé par SO₄H₂ dilué comme nous l'avons vu dans le mémoire précédent.



4° L'aldéhyde glycolique libéré est oxydé par l'acide periodique en aldéhyde formique et acide formique.



L'ensemble de ces quatre réactions peut se représenter par la formule globale :



Deux de ces réactions sont presque instantanées, ce sont les oxydations périodiques de l' α -glycérophosphate et de l'aldéhyde glycolique P. Fleury et J. Lange (5), P. Fleury et R. Paris (7).

Afin de vérifier l'exactitude du schéma des oxydations et hydrolyses et la vitesse de ces réactions nous avons suivi par diverses techniques analytiques l'action de l'acide périodique en milieu sulfurique et à chaud sur le β -glycérophosphate.

Dans une ampoule de 60 cm³, nous avons mélangé 7 cm³ de β -glycérophosphate M/10 — 35 cm³ d'acide périodique N/10 (M/20) — 5 cm³ de SO₄H₂ à 20 0/0 en volume. Après fermeture de l'ampoule cette dernière est portée un temps déterminé au bain-marie bouillant ; elle est refroidie puis son contenu recueilli et amené à 100 cm³ est utilisé pour doser :

- L'acide périodique en excès.
- L'action mercuro-réductrice vis-à-vis du réactif de Nessler.
- L'aldéhyde formique dosé gravimétriquement par pesée de sa combinaison avec le dimédon. Ces trois dosages sont effectués à l'aide des techniques mise au point par l'un de nous et J. Lange (5).
- L'acide phosphorique libéré après isolement sous forme de sel ammoniaco-magnésien, le précipité redissous dans NO₃H, est dosé par la technique de Copau (x3).

Les résultats de ces dosages rapportés à la totalité de la prise d'essai sont réunis dans le tableau II.

TABLEAU II.

Température de la réaction	Durée de la réaction (en minutes)	Cm ³ d'acide périodique M/20 réduits	Cm ³ d'aldéhydes M/20 libérés	Cm ³ de formol M/20 libérés	Cm ³ de PO ₄ H ₃ M/20 libérés
100°	10	15	22,5	12,8	3,24
100°	15	18,5	25		5,2
100°	22	19,6	26,5	17,5	6
100°	30	23,8	27	24,2	8,9
100°	60	27,4	28,5	25	12,9
95°	50	22,5	26,2	23,2	7,4

Ces divers essais nous montrent qu'il apparaît très rapidement un pouvoir mercuro-réducteur, la transposition du β -glycérophosphate en α est donc rapide ; cette réaction réversible est accélérée par le fait que l'oxydation immédiate de l' α -glycérophosphate qui consomme 14 cm³ d'acide périodique en déplace continuellement l'équilibre: 7 cm³ de β -glycérophosphate M/10 doivent donner naissance à 28 cm³ d'aldéhydes M/20 et ce chiffre n'est atteint qu'après 1 heure à 100°

Au début de la réaction, le pouvoir mercuro-réducteur est attri-

buable au mélange aldéhyde formique-diosephosphate résultant de la réaction 2.

La réaction 3 (hydrolyse du diosephosphate) s'effectue lentement comme le montre la lente libération de PO_4H_3 , qui après 1 heure n'est pas totale : 12,9 cm^3 de solution M/20 (théorie 14); la libération de la seconde molécule d'aldéhyde formique (entre 14 et 28 cm^3 s'effectue sensiblement au même rythme que la libération de PO_4H_3 et la réduction de la seconde molécule d'acide periodique (entre 14 et 28 cm^3).

Nous pouvons donc en déduire que très rapidement une molécule d'acide periodique est presque entièrement réduite avec libération des quantités correspondantes d'aldéhyde formique et diosephosphate. Dans un second stade plus lent le diosephosphate est hydrolysé avec formation d'acide phosphorique et d'aldéhyde glycolique aux dépens de laquelle se produit l'aldéhyde formique sous l'influence de l'acide periodique.

C'est en définitive la vitesse de réaction 3 qui règle celle de l'ensemble des réactions.

Des essais similaires avec l' α -glycérophosphate ont confirmé ces conclusions. Nous avons utilisé les mêmes doses de réactifs et le même protocole opératoire mais nous avons effectué ces essais à $+85^\circ$ en utilisant 2,5 ou 5 cm^3 de SO_4H_2 à 20 0/0 en volume.

Nous avons retranché des chiffres obtenus ceux fournis par le témoin au début de la réaction ceci après contact des réactifs pendant 10 minutes à 20° . Cette déduction faite, 7 cm^3 d' α -glycérophosphate M/10 avaient réduit 14 cm^3 d'acide periodique N/10 et il s'était formé 14 cm^3 d'aldéhyde formique M/20.

Nos résultats sont groupés dans le tableau III.

Il existe un parallélisme entre la libération de PO_4H_3 et celle du corps réduisant l'acide periodique en donnant de l'aldéhyde formique.

La consommation d'acide periodique est légèrement supérieure à la quantité théorique basée sur la libération de PO_4H_3 ; il est probable que l'acide periodique oxyde à chaud une faible proportion du formol ou de l'acide formique car la quantité de formol libérée est un peu plus faible que la théorie.

Ces expériences montrent donc que l'oxydation sulfo-periodique des α et β -glycérophosphates se réalise selon le schéma proposé plus haut, nous avons cherché à préciser les conditions opératoires nécessaires pour libérer rapidement et totalement PO_4H_3 .

TABLEAU III.

Cm^3 de SO_4H_2 à 20 0/0 en volume utilisés	Durée de la réaction (en minutes)	Cm^3 d'acide periodique M/20 réduits au cours de la réaction	Cm^3 de formol M/20 libérés au cours de la réaction	Cm^3 de PO_4H_3 M/20 libérés
5	45	6,75	5,25	6,0
5	50	7,45		6,34
5	60	11,65		9,9
5	75	12,5	9,0	11
5	90	15,15	13,65	13,2
2,5	30	1,65		2,32
2,5	60	2,40		2,6

Influence de divers facteurs sur la libération de l'acide phosphorique.

Des essais préliminaires nous ont montré que la température accélérât considérablement la libération de PO_4H_3 par les acides sulfurique et periodique. Cependant à 37° cette réaction a encore lieu mais elle est très lente et n'est totale qu'après 20 jours.

A 100° la libération du phosphore de 2 cm^3 de β -glycérophosphate M/10 par 15 cm^3 d'acide periodique N/10 et 10 cm^3 de SO_4H_2 2N est de 80 0/0 en une heure, 90 0/0 en 2 heures et 99 0/0 en 3 heures. Avec 20 cm^3 de SO_4H_2 2N elle atteint 95 0/0 en 1 heure et 99,5 0/0 en 1 h. $1/2$, une augmentation de la dose d'acide accélère donc la réaction.

Après divers autres essais nous avons finalement adopté la technique suivante :

Technique. — Dans un Erlenmeyer de 100 cm^3 l'on mesure 1 à 3 cm^3 d'acide periodique N/10 et 20 cm^3 de SO_4H_2 2N. Le flacon muni ou non d'un réfrigérant est plongé pendant trois heures dans un bain-marie bouillant.

L'acide phosphorique est dosé après refroidissement.

1° Dans les solutions pures de glycérophosphates par la semi-microméthode de Neumann, Machebœuf (8) modifiée par l'un de nous ou par celle de Copaux (3) en comparant dans ce cas à une solution titrée de PO_4KH_2 dans un milieu d'acidité identique à celle de la solution à titrer;

2° Dans les solutions renfermant d'autres corps que les glycérophosphates qui peuvent entraver la formation du complexe aquéo-éthéro-phosphoduodécimolybdique de Copaux, il faut isoler l'acide phosphorique sous forme de sel ammoniac-magnésien insoluble.

L'excès d'acide periodique qui donnerait un sel magnésien insoluble est détruit par quelques gouttes de glycérol; après quelques minutes on ajoute de la mixture magnésienne et de l'ammoniaque pour alcaliniser à la phtaléine. Le précipité est recueilli après 24 h. redissous dans l'acide nitrique et dosé par les techniques de Neumann ou Copaux.

Vérification. — Pour éliminer la question de la pureté complète des glycérophosphates utilisés pour la vérification de notre méthode nous avons comparé les résultats obtenus avec des solutions décimoléculaires préparées au moyens d'échantillons de glycérophosphates de sodium α et β soigneusement purifiés.

Sur ces solutions où le phosphore avait été minéralisé, soit par la technique que nous proposons, soit après destruction sulfonitrique, soit après incinération nitrico-magnésienne, nous avons dosé cet élément par la même méthode (méthode de Neumann-Machebœuf) (8). Les résultats obtenus sont pratiquement indépendants de la technique de minéralisation.

Voici ceux qui nous ont été donnés à partir d'une solution M/10 de β -glycérophosphate disodique à $5\text{ H}_2\text{O}$ dont la pureté a été vérifiée par pesée du résidu obtenu : 1° après déshydratation totale; 2° après incinération.

Nous avons opéré avec 3 cm³ de solution dans chaque cas. Après minéralisation le liquide est amené à 50 cm³ et on y dose dans chaque cas en double, le phosphore par la méthode de Neumann. Les résultats sont exprimés en cm³ de solution N/25 de soude utilisée pour titrer le précipité de phosphomolybdate.

TABLEAU IV.

		Incinération NO ₂ -MgO	Destruction SO ₄ -NO ₂	Méthode sulfo périodique	Théorie diaprès la pesée du glycéro-phosphate
Soude N/25	I	21.00	21.05	20.90	
	II	20.95	21.00	21.00	
Moyenne		20.97	21.03	20.95	21.3

II. — Recherche des glycérophosphates dans les inositophosphates.

P. Fleury et M^{lle} Joly (6) ont montré que l'acide periodique oxydait lentement l'inositol en rompant ses liaisons carbonées pour donner six molécules d'acide formique, au cours de cette réaction il n'apparaît pas de substances réduisant à froid le réactif de Nessler.

Théoriquement l'action de l'acide periodique en milieu sulfurique et à chaud sur l'inositophosphate ne doit pas libérer de corps mercuro-réducteurs, nous avons pu le vérifier expérimentalement. Il est ainsi possible de rechercher les glycérophosphates associés à l'inositophosphate puisque comme nous l'avons observé dans la première partie de ce mémoire, à chaud, le mélange sulfo-periodique oxyde les α et β -glycérophosphates en aldéhydes mercuro-réducteurs à froid. Il aurait semblé plus logique de se baser sur la minéralisation rapide du phosphore des glycérophosphates pour rechercher ces derniers dans l'inositophosphate très lentement hydrolysable par les acides dilués. Il a été impossible d'opérer ainsi car les inositophosphates commerciaux renferment de petites doses de manganèse ; le manganèse est oxydé en permanganate par l'acide periodique, cette réaction classique a d'ailleurs été appliquée au microdosage colorimétrique du manganèse. Le permanganate formé réagit en milieu sulfurique et à chaud sur l'inositophosphate et la libération d'acide phosphorique est notable car le permanganate réduit est régénéré continuellement par oxydation periodique ; la concentration de ce dernier diminuant régulièrement au fur et à mesure de la libération du phosphore de l'inositophosphate. Les traces de manganèse entravent d'ailleurs la recherche des glycérophosphates comme nous le préciserons par la suite.

Dans des essais préliminaires nous avons opéré de la façon suivante : 0,20 g d'inositophosphate sont dissous dans 2 cm³ de SO₄H₂ à 20 0/0 en volume et 4 cm³ de solution N/10 d'acide periodique. Le tube à essais renfermant ce mélange, est plongé 5 minutes dans un bain-marie bouillant puis refroidi rapidement ; on alcalinise par 3 cm³ de lessive de soude à 30 0/0 et ajoute 1 cm³ de réactif

de Nessler. Avec certains inositolphosphates commerciaux renfermant des quantités appréciables d'ammoniaque, un précipité rouge marron apparaît, en ajoutant 3 cm³ d'iodure de potassium à 20 0/0. ce précipité est redissous et une nette mercuro-réduction se manifeste lorsque l'inositolphosphate renferme du glycérophosphate ; en l'absence de ce dernier la réaction est absolument négative.

En cherchant à préciser la sensibilité de cette technique nous avons vu que la concentration minima en α et β -glycérophosphate nécessaire pour avoir une réaction positive augmentait régulièrement avec l'intensité de la teinte violette développée par l'oxydation permanganique.

Nous avons ainsi été amenés à vérifier que les sels de manganèse oxydaient rapidement les aldéhydes libérés et entravaient la recherche qualitative des glycérophosphates.

Avec le protocole opératoire précédent et en substituant à l'inositolphosphate 1 cm³ d' α -glycérophosphate M/50, la réaction très nette en l'absence de manganèse le demeure en présence de 50 γ de Mn si le tube à essais n'est maintenu que 2 ou 3 minutes au bain-marie bouillant, après 4 à 5 minutes elle devient de moins en moins nette et disparaît ensuite tandis qu'avec 25 γ de Mn elle demeure positive, par contre elle est toujours négative avec 100 et 200 γ de Mn.

De même avec 0,10 g. d'un inositolphosphate commercial et 1 cm³ d' α -glycérophosphate M/100 la réaction positive après une minute de chauffage à 100°, est négative après dix minutes. Il est donc inutile de prolonger la durée de chauffage pour accentuer la transposition du β -glycérophosphate puisque les aldéhydes sont oxydés au fur et à mesure de leur formation.

Nous avons cherché à séparer le glycérophosphate des sels de manganèse de l'inositolphosphate ; avec les glycérophosphates de sodium et calcium qui sont les sels commerciaux l'extraction aqueuse permet d'atteindre ce but.

0,20 g d'inositolphosphate sont agités vigoureusement avec 5 cm³ d'eau, après cinq minutes de repos on filtre sur papier ; à ce sujet nous avons observé qu'en présence de glycérophosphate l'émulsion colloïdale de l'inositolphosphate dans l'eau était floculée et la filtration beaucoup plus facile. Au filtrat acidifié par 0,5 cm³ d'acide sulfurique concentré on ajoute l'acide periodique et recherche la mercuro-réduction comme précédemment, le manganèse est resté lié à la fraction insoluble car il ne se développe aucune teinte rose par oxydation periodique. D'autre part, la coloration puis le précipité noir avec le réactif de Nessler s'observent avec plus de netteté qu'en présence de l'inositolphosphate calcico-magnésien reprécipité par la soude.

Nous avons effectué une série d'essais avec divers inositolphosphates commerciaux : inositolphosphate Rhône Poulenc — phytine Ciba-Phytosphine Byla-Végéphos de la Pharmacie Centrale de France. Tous ces corps ne libèrent pas de substances mercuro-réductrices par oxydation periodique ; en leur ajoutant des doses variables de β -glycérophosphate de calcium on obtient une teinte gris noir avec 3 à 4 mg de glycérophosphate de calcium ; une teinte franchement noire et un précipité net au-dessus de 6 mg.

Nous proposons donc la technique suivante pour rechercher les glycérophosphates dans l'inositophosphate (1) :

Vingt centigrammes de ce corps introduits dans un tube à essais sont dissous dans 2 cm³ d'acide sulfurique à 20 0/0 en volume et 4 cm³ d'acide periodique N/10, le tube à essais est plongé cinq minutes dans un bain-marie bouillant, refroidi rapidement sous un courant d'eau froide, on alcalinise le contenu par 3 cm³ de lessive de soude à 30 0/0 et ajoute aussitôt 1 cm³ de réactif de Nessler concentré formule P. Fleury et J. Lange (5); si l'on observe un précipité rougeâtre (présence de sels ammoniacaux dans l'inositophosphate) ajouter 3 cm³ d'iodure de potassium à 20 0/0. S'il y a des glycérophosphates dans le sel analysé une teinte grisâtre ou noir franc apparaît immédiatement.

Si la réaction est négative et l'inositophosphate riche en manganèse (la teinte du permanganate formé se rapprochant de celle d'une solution N/100 de ce corps) il peut n'y avoir que des traces de glycérophosphates; dans ce cas agiter 0,20 g d'inositophosphate avec 5 cm³ d'eau distillée, laisser reposer 5 minutes, filtrer sur papier, acidifier le filtrat par 0,5 cm³ d'acide sulfurique concentré, ajouter la solution periodique et terminer la recherche comme précédemment, la réaction est positive si l'inositophosphate renferme plus de 0,75 0/0 de glycérophosphate de calcium.

Conclusions.

Nous proposons une technique de dosage du phosphore des glycérophosphates basée sur le principe suivant: par chauffage à 100° avec de l'acide periodique en milieu sulfurique, le β -glycérophosphate est transposé en α selon la réaction de M^{lie} Bailly, l' α -glycérophosphate est oxydé par l'acide periodique en diosephosphate hydrolysé par l'acide sulfurique dilué, à ces réactions s'ajoute l'oxydation periodique de l'aldéhyde glycolique libéré par hydrolyse du diosephosphate. Nous avons pu vérifier analytiquement cette suite de réactions et préciser les conditions permettant de réaliser la minéralisation totale par voie humide du phosphore des glycérophosphates.

L'oxydation sulfo-periodique des α et β -glycérophosphates donne naissance à des aldéhydes mercuro-réducteurs; l'action du réactif sulfo-periodique sur les inositophosphates ne provoque pas l'apparition de substance mercuro-réductrices. Nous avons basé sur ces faits une technique de recherche des glycérophosphates dans les inositophosphates.

(1) La réaction que nous proposons n'est qu'un critérium de pureté des inositophosphates, elle n'est évidemment pas spécifique des glycérophosphates car les polyols acyclique, les sucres, certains acides organiques ajoutés frauduleusement à l'inositophosphate fournissent également des aldéhydes par oxydation periodique. Une réaction positive indiquant la présence d'impuretés ou de falsifications, il faudrait procéder à l'essai des inositophosphates selon les techniques proposées par STAINIER, PENAU et PIERRET (8) et doser l'inositol libéré par hydrolyse acide selon la méthode de M^{lie} BAILLY (1).

BIBLIOGRAPHIE

- (1) M^{ll}. M. C. BAILLY, *J. Pharm. Chim.*, 1938, 28, 199.
- (2) M^{ll}. M. C. BAILLY, *C. R.*, 1938, 206, 1902.
- (3) H. COPAUX, *C. R.*, 1921, 173, 656,
- (4) P. FLEURY et J. COURTOIS, *Bull. Soc. Chim.*, 1941, 8, 75.
- (5) P. FLEURY et J. LANGE *J. Pharm. Chim.*, 1933, 17, 107, 196, 313 et 409.
- (6) P. FLEURY et M^{ll}. M. JOLY *J. Pharm. Chim.*, 1937, 26, 341.
- (7) P. FLEURY et R. PARIS, *J. Pharm. Chim.*, 1933, 18, 470.
- (8) M. MACHEBŒUF *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1926, 8, 464.
- (9) C. STAINIER, H. PENAU et H. PIERRET, *J. Pharm. Chim.*, 1936, 23, 641.

Travail des Laboratoires de Chimie biologique (Professeur H. Hérissey) et Hydrologie (P. Fleury, Chargé de Cours) de la Faculté de Pharmacie de Paris.

N^o 31. — Etude de l'isomérisation du phénylglycide
 $C_6H_5.CH-CH.CH_2OH$ (phényl-3-époxy-2.3-propanol-1) (1)



par M^{ll}. M. DARMON et M. Paul WEILL.

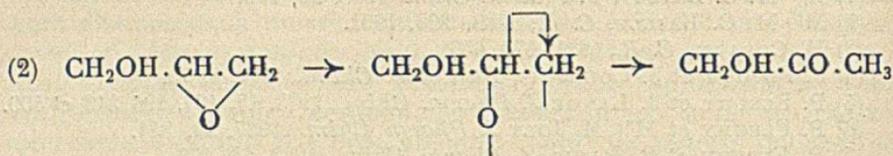
(30.5.1940.)

Le phénylglycide a été préparé par action de l'acide perbenzoïque sur l'alcool cinnamique ; les auteurs ont étudié son comportement sous l'action de la chaleur afin de déterminer le sens de la rupture époxydique et, si possible, la nature du radical ou du groupe participant à la migration consécutive à cette rupture. On a mis en évidence la formation simultanée de phénacétylcarbinol $C_6H_5.CH_2.CO.CH_2OH$ et d'aldéhyde phénylacétique $C_6H_5.CH_2.CHO$. Le phénacétylcarbinol provient nécessairement d'une rupture du pont oxydique du côté du radical phényle, suivie du déplacement de l'atome d'hydrogène qui émigre de préférence au groupe fonctionnel. La présence d'aldéhyde phénylacétique résulte d'une pyrolyse du phénacétylcarbinol.

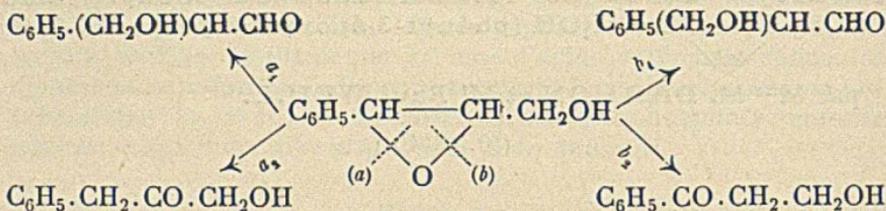
Dans l'isomérisation des époxydes, le sens de la rupture du pont oxydique et le réarrangement consécutif à cette rupture ont permis jusqu'ici l'étude comparative de nombreux radicaux au double point de vue de leur capacité affinitaire et de leurs aptitudes migratrices. Toutefois dans cette étude on s'est généralement borné jusqu'ici à comparer entre eux les divers radicaux simples, aliphatiques, aromatiques ou cyclaniques. Nous avons pensé qu'il y avait lieu de se préoccuper également des radicaux oxygénés et notamment de ceux qui constituent des groupements fonctionnels ; parmi ces derniers nous avons été amenés à étudier à ce point de vue le groupement alcool CH_2OH et ses dérivés CH_2OR .

Jusqu'ici l'isomérisation des époxydes contenant le groupement CH_2OH n'a été examinée que dans le cas le plus simple, celui du glycide qui, pyrogéné en présence de cuivre se transforme en acétol et en ses produits de dégradation : aldéhyde formique et diacétyle.

Dans cette réaction la formation de l'acétol résulte nécessairement de la rupture époxydique du côté de l'atome de carbone primaire :



Nous avons étudié tout d'abord l'isomérisation du phénylglycide primaire $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$. Théoriquement suivant qu'elle a lieu en *a* ou en *b*, la rupture peut s'effectuer suivant les quatre schémas ci-après dont deux comportent une simple migration d'hydrogène (*a* 2 et *b* 2) tandis que dans les deux autres il y a migration soit du groupement CH_2OH (*a* 1) soit du phényle (*b* 1) :



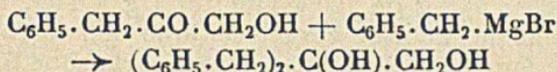
Au point de vue expérimental notre intention était d'isomériser le phénylglycide en recourant à la seule action de la chaleur ; mais ce composé s'est révélé trop stable pour opérer ainsi. Nous avons alors eu recours à un catalyseur non ionisable, la terre d'infusoires. Le chlorure de zinc anhydre et l'acide sulfurique ont également été essayés mais leur action isomérisante s'est accompagnée d'une résinification profonde et aucun produit n'a pu être isolé.

Au contraire avec la terre d'infusoires nous avons pu isoler le phénacétylcarbinol et les aldéhydes phénylacétique et formique. Le phénacétylcarbinol provient nécessairement d'une rupture époxydique du côté du radical phényle, suivie d'une migration de l'atome d'hydrogène (schéma *a* 2).

Nous n'avons pas cru pouvoir expliquer la formation d'aldéhyde phénylacétique autrement que par une pyrolyse du phénacétylcarbinol. On ne saurait en effet imaginer par quel mécanisme l'aldéhyde tropique ou l'oxypropionophénone éventuellement formée dans l'isomérisation pourraient se transformer en phénylacétaldéhyde. Il n'en est pas de même pour le phénacétylcarbinol dont nous avons vérifié expérimentalement la transformation facile en aldéhyde phénylacétique et aldéhyde formique, aussi bien par l'action de la chaleur que par celle d'oxydants tels que l'oxyde d'argent. Un tel comportement n'a rien de surprenant si on le rapproche de celui de son homologue inférieur, le benzoylcarbinol, dont on connaît la dégradation en aldéhydes benzoïque et formique (Hunaeus et Zincke) (3).

La caractérisation des produits de dégradation du phénacétyl-

carbinol aurait pu déjà sembler une preuve suffisante de la structure attribuée par nous au produit d'isomérisation du phénylglycide ; mais depuis les travaux de Faworski et de son école et ceux de divers autres auteurs, on connaît la facile isomérisation des alcools et des cétoles ; et d'autre part les constantes de notre produit nous ont paru voisines de celles de l'aldéhyde benzylglycolique $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CHO$ obtenu par Danilow et Vénus-Danilowa (4) à partir de l'aldéhyde bromé $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CHO$. L'identification directe du phénacétylcarbinol nous a donc semblé nécessaire ; pour cela nous en avons fait la synthèse en faisant agir le chlorure de magnésiumbenzyle sur le nitrile glycolique (5) ; la substance obtenue ainsi s'est bien montrée identique au produit d'isomérisation du phénylglycide. Une confirmation supplémentaire nous a été fournie en condensant le phénacétylcarbinol avec le chlorure de magnésiumbenzyle ce qui conduit au dibenzylglycol dissymétrique :



qui a été obtenu également par Tiffeneau, J. Lévy et Orékhoﬀ (6) en condensant le chlorure de magnésiumbenzyle avec le glycolate d'éthyle. Ces deux substances se sont bien trouvées être identiques.

Ainsi la pyrogénéation du phénylglycide isomérisé celui-ci en phénacétylcarbinol $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2OH$ par rupture du pont époxydique du côté du radical phényle, ce qui implique que la capacité affinitaire du radical phényle est supérieure à celle du groupement fonctionnel alcool primaire.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

1° *Préparation du phénylglycide.* — Le phénylglycide a été préparé par oxydation perbenzoïque de l'alcool cinnamique. Nous ne reviendrons pas ici sur cette technique déjà maintes fois décrite (7, 8) (9). L'oxydation, en milieu chloroformique fournit le glycide avec un rendement de 65 0/0.

Le phénylglycide se présente sous la forme d'une masse cristalline blanche, légèrement grasse, à odeur cinnamique, fusible à 25°. Eb. : 125-127° sous 1-2 mm.

Analyse. — Subst., 0,1958 ; CO_2 , 0,5166 ; H_2O , 0,1187 ; C, 71,96 ; H, 6,74. — Calculé pour $C_9H_{10}O_2$: C, 72 ; H, 6,66.

Nous avons préparé sans difficultés sa phényluréthane qui, après recristallisation dans l'alcool à 95°, fond à 88°,5.

Dosage d'azote. (Dumas) : Subst., 0,1012 ; N, 4,38 cm³ ; H, 742 ; $t = 20^\circ$, $N = 5,42$. — Calculé pour $C_{13}H_{13}O_3N$: N = 5,20.

2° *Isomérisation du phénylglycide.* — L'action de la chaleur en présence d'une trace de chlorure de zinc fondu, soit à la pression atmosphérique, soit sous pression réduite (ainsi que l'action de l'acide sulfurique à des dilutions variant de 10 0/0 à 50 0/0, à

chaud) transforme le phénylglycide en composés résineux, non distillables, dont il nous a été impossible de déterminer la nature.

Le phénylglycide a d'autre part été soumis à l'action de la chaleur sous pression réduite en présence d'agglomérés de terre d'infusoires, soit sous atmosphère raréfiée d'air soit sous atmosphère d'azote; l'expérience était faite dans un tube de pyrex de 20 cm de long et de 3 à 4 cm de diamètre, chauffé électriquement; les produits d'isomérisation étaient recueillis dans un ballon de Claisen; entre l'appareil et la trompe on intercale un tube en U plongé dans un mélange acétone-neige carbonique et un barboteur à eau.

16 g de phénylglycide sont introduits lentement dans le tube à isomériser rempli d'agglomérés de terre d'infusoires portée à une température d'environ 250° sous une pression de 15 mm. de mercure. Les produits condensés dans le ballon, rectifiés sous 13 mm., fournissent les fractions suivantes :

a) 6,5 g à 98-99°; b) 2 g de 100 à 146°; c) 4 g à 146°, la fraction a présente l'odeur de jacinthe caractéristique de l'aldéhyde phénylacétique; elle fournit facilement une semicarbazone fusible, après recristallisation dans l'alcool à 155°; par mélange avec celle de l'aldéhyde phénylacétique, il n'y a pas de dépression du point de fusion.

La fraction c se présente sous la forme d'une masse cristalline cireuse, fusible, après recristallisation dans un mélange d'alcool et d'éther de pétrole à 47-48°. Elle fournit une oxime (F. 118°), une semicarbazone (F. 133°), une phényluréthane (F. 140°).

Ce produit présente donc, comme on le verra plus loin toutes les caractéristiques du phénacétylcarbinol de synthèse; par mélange des deux produits ou de leurs dérivés correspondants respectifs, on n'observe pas de dépression des points de fusion.

Dans l'eau du barboteur l'aldéhyde formique a pu être caractérisée par la réaction de Trillat.

Dans une isomérisation effectuée dans des conditions analogues, mais sous pression réduite d'azote nous avons obtenu 6,3 g d'aldéhyde phénylacétique, 2,2 g de produits intermédiaires et 6 g de phénacétylcarbinol à partir de 24 g de phénylglycide.

3° *Synthèse du phénacétylcarbinol* $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2OH$. — Le phénacétylcarbinol a été préparé par action du chlorure de magnésium benzyle sur le nitrile glycolique $CH_2OH \cdot CN$; celui-ci provient de l'action du cyanure de potassium sur l'aldéhyde formique, la technique qui permet de l'obtenir le plus facilement sans polymérisation étant celle décrite par K. Polstorff et H. Meyer (10).

On prépare 1000 cm³ d'une solution de chlorure de magnésium benzyle dans l'éther anhydre à partir d'une molécule de magnésium et 1,5 mol. de chlorure de benzyle; on ajoute peu à peu 27 g (0,5 mol.) de nitrile glycolique: on chauffe 3 h. 1/2 à 4 heures à 40°: après traitement et séparation comme de coutume on sépare la fraction de 125° à 155° sous 35 mm, et on la traite, en solution dans l'éther, par le bisulfite de sodium; le dibenzyle qui s'est formé durant la préparation de l'organomagnésien se dissout dans l'éther et le phénacétylcarbinol précipite à l'état de combinaison bisulfitique. On en obtient ainsi environ 12,5 g, ce qui correspond

à un rendement de 10 0/0 par rapport au nitrile. On récupère d'ailleurs une partie de celui-ci qui n'a pas réagi,

Le cétol est régénéré de sa combinaison bisulfite par quelques minutes de chauffage avec la quantité calculée de carbonate de sodium en solution; par refroidissement il cristallise et est fusible à 47-48°. Il peut être recristallisé dans un mélange d'alcool et d'éther de pétrole.

Analyse. — Subst., 0,1536; CO₂, 0,4079; H₂O, 0,0938; d'où C, 72,42; H, 6,78. — Calculé pour C₉H₁₀O₂; C, 72; H, 6,66.

La semicarbazone du phénacétylcarbinol s'obtient facilement; elle est très soluble dans l'alcool, assez soluble dans l'eau; après recristallisation dans l'eau, elle fond à 133°. On peut également la préparer directement à partir de la combinaison bisulfite du phénacétylcarbinol de la façon suivante:

A une solution concentrée de chlorhydrate de semicarbazide en quantité calculée, on ajoute la combinaison bisulfite du phénacétylcarbinol et quelques gouttes d'alcool; la semicarbazone précipite après quelques heures.

Dosage d'azote (Dumas): subst., 0,1222; N = 22 cm³ 38. H = 742; t = 20°. N = 20,22. — Calculé pour C₁₀H₁₃O₂N₃: N = 20,29.

L'oxime du phénacétylcarbinol peut également s'obtenir soit par la technique habituelle soit par décomposition de la combinaison bisulfite par une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine. Après recristallisation dans l'alcool dilué, elle est fusible à 118°.

Dosage d'azote (Kjehldall): subst., 0,1287: SO₂H₂; N/10: 7,9 cm³, N = 8,59. — Calculé pour C₉H₁₁O₂N: N = 8,48.

La phényluréthane qui s'obtient facilement par action d'un excès d'isocyanate de phényle est, après recristallisation dans l'alcool, fusible à 140°.

Dosage d'azote (Dumas): subst., 0,1172: H = 742; t = 20°, N = 6 cm³, N = 5,55. Calculé pour C₁₈H₁₅O₃N: N = 5,20.

4° *Action du chlorure de magnésium benzyle sur le phénacétylcarbinol.* — Le phénacétylcarbinol dissous dans l'éther anhydre (il y est très peu soluble) est ajouté peu à peu à une solution étherée de chlorure de magnésium benzyle préparée avec les précautions habituelles; on chauffe une heure à 40° et l'on décompose le complexe magnésien comme de coutume. Le produit obtenu est entraîné à la vapeur pour le séparer du dibenzyle; il est recristallisé dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole, puis dans l'alcool. On obtient ainsi à partir de 1,5 g de phénacétylcarbinol 2 g de cristaux incolores fusibles à 100° (rendement 83 0/0).

Par mélange du produit obtenu avec le dibenzylglycol dissymétrique (C₆H₅.CH₂)₂COH.CH₂OH, on n'observe pas de dépression du point de fusion.

5° *Dégradation du phénacétylcarbinol.* — Le phénacétylcarbinol

subit sous l'action de la chaleur ou des oxydants une dégradation qui aboutit dans le premier cas à l'aldéhyde phénylacétique et dans le second à l'acide correspondant.

a) *Dégradation thermique.* — Le phénacétylcarbinol, chauffé dans un tube à essai se transforme en un produit à odeur de jacinthe qui a été identifié avec l'aldéhyde phénylacétique par comparaison directe de leurs semicarbazones.

b) *Dégradation par oxydation argentique.* — L'oxydation a été réalisée par l'oxyde d'argent humide d'après la technique de Einhorn (11) sur 1,5 g de phénacétylcarbinol; après un quart d'heure de contact, l'oxyde d'argent a été essoré et le produit a été isolé comme de coutume: il cristallise spontanément par refroidissement; après recristallisation dans l'eau il est fusible à 76°. Par mélange avec l'acide phénylacétique on n'observe pas de dépression du point de fusion.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) P. WEIL et M. DARMON, *C. R.*, 1932, 194, 977.
- (2) URION, *C. R.*, t. 194, p. 2145; *Ann. Chim.* (11), 1934, 1, 80.
- (3) HUNAEUS et ZINCKE, *Ber.*, 1877, 10, 1487; *Lieb. Ann.*, 1883, 216, 305-307.
- (4) DANILOW et VENUS DANILOWA, *Ber.*, 1934, 67, 24.
- (5) M. DARMON, *C. R.*, 1933, 197, 1328.
- (6) TIFFENEAC, J. LÉVY et ORÉKHOFF, *Bull. Soc. Chim.*, 1931, (4), t. 49, p. 1840.
- (7) J. LÉVY et R. LAGRAVE, *Bull. Soc. Chim.*, 1925, 37, 1597.
- (8) HIBBERT H. et BURT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1925, t. 47, p. 2240.
- (9) Pour de nombreux détails opératoires, voir M. DARMON, Thèse de doctorat ès-sciences, Paris, 1936.
- (10) K. POLSTORFF et H. MEYER, *Ber.*, 1912, t. 45, p. 1905.
- (11) EINHORN, *Ber.*, 1893, 26, 452.

(Laboratoire de Pharmacologie de la Faculté de Médecine de Paris).

N° 32. — Etude de l'action de la chaleur sur le phénylglycide secondaire $C_6H_5.CHOH.CH-CH_2$ (phényl-1-époxy-

2.3-propanol-1); par M^{lle} M. DARMON.

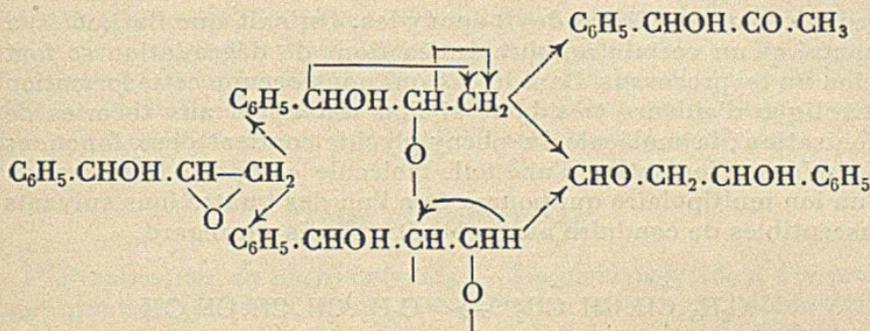
(30.5.1940.)

Le phénylglycide secondaire a été préparé par oxydation perbenzoïque du phénylvinylcarbinol. Sous l'action de la chaleur en présence d'agents divers, cet époxyde se comporte de façon anormale. Avec SO_2H_2 ou avec Cl_2Zn , il y a résinification totale tandis qu'avec la terre d'infusoires il se forme les aldéhydes phénylacétique et formique. La formation de ces deux produits ne peut pas s'expliquer par une dégradation des produits normaux d'isomérisation, mais probablement par une pyrolyse préalable du phénylglycide.

Dans le mémoire précédent (1) nous avons montré que par pyrocatalyse sur la terre d'infusoires à 250° le phénylglycide primaire $C_6H_5.CH-CH.CH_2OH$ s'isomérise en phénacétylcarbinol

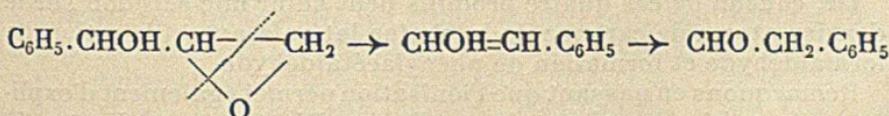
$C_6H_5.CH_2.CO.CH_2OH$ qui subit une pyrolyse partielle en aldéhyde formique et aldéhyde phénylacétique.

J'ai entrepris dans les mêmes conditions l'étude de l'action de la chaleur sur le phénylglycide secondaire, isomère du précédent, le phényl-1-époxy-2.3-propanol-1. Normalement l'isomérisation de cet époxyde aurait dû conduire à la formation soit de phénylacétylcarbinol $C_6H_5.CHOH.CO.CH_3$, soit d'aldéhyde hydroxyphénylpropionique (phényl-1-propanol-1-al-3) $C_6H_5.CHOH.CH_2.CHO$.



Comme dans le cas du phénylglycide primaire, on a soumis le phénylglycide secondaire à l'action de la chaleur en présence de chlorure de zinc, d'acide sulfurique ou de terre d'infusoires. Dans les deux premiers cas il y a eu résinification totale. Avec la terre d'infusoires sous pression réduite à diverses températures, il s'est formé exclusivement de l'aldéhyde phénylacétique et de l'aldéhyde formique qu'on a pu isoler à côté du phénylglycide inaltéré, en quantités variables selon la température. Ainsi il n'a pas été possible d'isoler aucun produit d'isomérisation mais seulement des produits de dégradation provenant soit d'une pyrolyse directe du phénylglycide soit de la pyrolyse d'un de ses produits d'isomérisation.

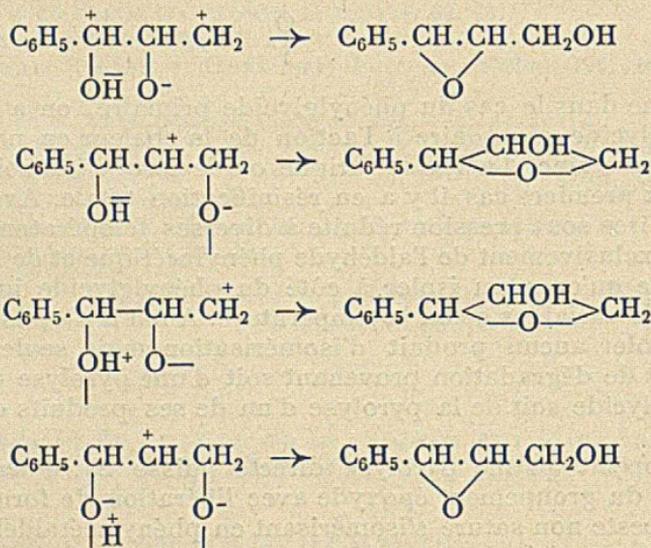
On conçoit qu'une pyrolyse directe puisse consister dans la scission du groupement époxyde avec libération de formaldéhyde et d'un reste non saturé s'isomérisant en phénylacétaldéhyde avec migration du phényle :



Quant à la pyrolyse d'un produit d'isomérisation du phénylglycide secondaire, elle ne saurait s'appliquer à aucun des deux pro-

duits normalement envisagés plus haut à savoir le phénylpropanol-1-al-3 $C_6H_5.CHOH.CH_2.CHO$ et le phénylacétylcarbinol $C_6H_5.CHOH.CO.CH_3$. Il en est de même du cétol isomère $C_6H_5.CO.CHOH.CH_3$ en lequel le phénylacétylcarbinol peut se transformer par réaction dismutatrice (2) (3).

Aucun de ces produits ne peut se scinder en aldéhydes formique et phénylacétique. Seul le phényl-1-propanol-2-al-3 $C_6H_5.CH_2.CHOH.CHO$ ou le phénacétylcarbinol $C_6H_5.CH_2.CO.CH_2OH$ sont susceptibles de subir une telle scission. Or ces produits ne semblent pas pouvoir résulter de l'isomérisation du phénylglycide secondaire. Toutefois en faisant appel à la théorie de l'ionisation multipolaire il semble qu'on puisse expliquer la pyrolyse en aldéhydes formique et phénylacétique notamment en envisageant la formation intermédiaire des β -époxydes. On sait que Barbot (4) a montré qu'un certain nombre de réactions de dégradation se font selon un tel processus. Dans le cas qui nous occupe cette formation s'explique d'ailleurs très bien si l'on fait appel aux théories de l'ionisation; la molécule du phénylglycide contient deux fonctions ionisables; l'ionisation d'une telle molécule comporte la formation d'un ion multipolaire qui pourra être l'un des quatre ions suivants susceptibles de conduire aux produits placés en regard.



Or, chacun de ces quatre produits peut subir une scission sur le dernier atome de carbone de la chaîne latérale avec libération de formaldéhyde et formation de phénylacétaldéhyde.

Remarquons en passant que l'ionisation permet également d'expliquer l'isomérisation observée par Kohler, Richtmeyer et Hester (5)

(2) FAWORSKI et M^{me} TEMNIKOWA, *C. R.*, 1934, 198, 1998.

(3) FAWORSKI, ce *Bull.*, 1926 (4), 39, 216-220; 1928, 43, 551 et suivantes.

(4) BARBOT, ce *Bull.*, 1935, (5), 2, 1089, 1438.

(5) KOHLER, RICHTMEYER et HESTER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1931, 53, 205.

hyde phénylacétique; en outre on peut déceler un dégagement d'aldéhyde formique.

L'opération est effectuée dans l'appareil déjà décrit. Nous avons fait divers essais à des températures décroissantes : 260°, 190-200°, enfin 180°.

a) A 260° : 17 g de phénylglycide ont été introduits en une heure environ par une ampoule à robinet dans le tube à isomériser rempli d'agglomérés de terre d'infusoires portés à 260° sous une pression de 20 mm de mercure: le produit liquide obtenu, rectifié sous 13 mm a fourni 6 g d'aldéhyde phénylacétique distillant de 87 à 92° (identifiée à l'état de semicarbazone) et 5 g d'une fraction distillant de 100 à 140° sous 13 mm, non combinable à la semicarbazide et à l'hydroxylamine et qui, rectifiée à nouveau, fournit un produit présentant toutes les caractéristiques du phénylglycide lui-même.

b) A 190-200° : 10 g de phénylglycide ont fourni de la même façon 2 g d'aldéhyde phénylacétique et 5 g de phénylglycide non transformé.

c) A 180° : 7,5 g de phénylglycide ont fourni seulement quelques gouttes d'aldéhyde phénylacétique et l'on a récupéré 5 g de phénylglycide.

Durant ces expériences, il ne s'est formé aucun produit condensable dans le mélange acétone-neige carbonique. Par contre, l'aldéhyde formique a pu être caractérisée dans l'eau du barboteur par la réaction de Trillat (formation d'un hydrol bleu par condensation avec la diméthylaniline et oxydation avec le bioxyde de plomb).

(Laboratoire de Pharmacologie de la Faculté de Médecine de Paris).

N° 33. — Sur l'isomérisation de quelques époxydes à fonction éther oxyde dérivés du phénylglycide primaire; par M^{lle} M. DARMON (1)

(30.5.1940.)

L'oxydation perbenzoïque des éthers méthylique, éthylique et benzylique de l'alcool cinnamique fournit les éthers correspondants du phénylglycide. L'action de la chaleur sur ces éthers époxydes a été étudiée d'une part sous pression réduite en présence de terre d'infusoire et d'autre part à la pression atmosphérique en présence de chlorure de zinc anhydre. Dans tous les cas, sauf celui de l'éther méthylique chauffé en présence de chlorure de zinc, la réaction a toujours consisté en une isomérisation avec formation au moins prépondérante de la cétone $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2OR$ ($R=CH_3$, C_2H_5 ou $CH_2C_6H_5$); la formation de cette cétone résulte nécessairement d'une rupture du pont époxydique du côté de radical phényle avec migration consécutive d'un atome d'hydrogène. On peut donc en conclure que la capacité affinitaire du radical phényle est supérieure à celle du groupement CH_2OR dans lequel R est un méthyle, un éthyle ou un benzyle.

Nous avons vu précédemment que l'on observe parfois certaines anomalies dans le comportement des époxydes alcools sous l'action de la chaleur; la réaction observée n'étant plus alors une isomérisation comme cela se passe habituellement pour les époxydes, mais une réaction de dégradation précédée d'une isomérisation préalable du glycide.

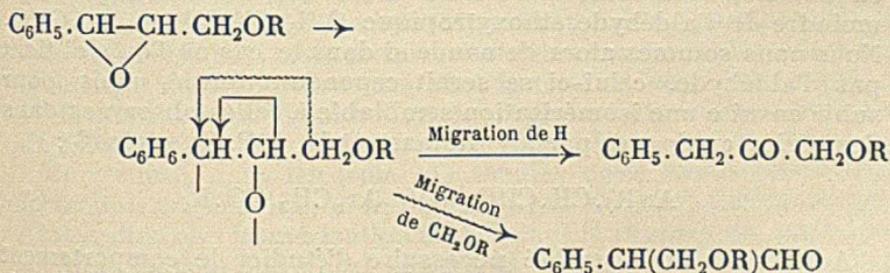
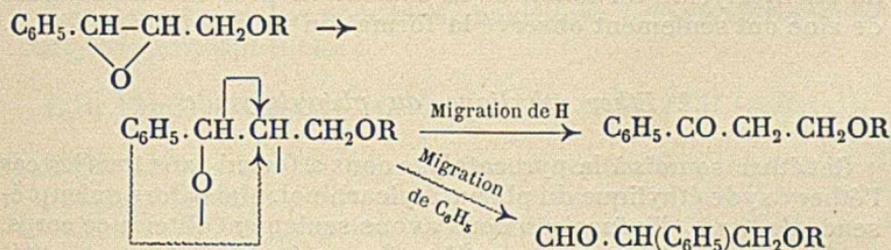
C'est ainsi que le phénylglycide secondaire $C_6H_5.CH(OH).CH.CH_2$

fournit sous l'action de la chaleur de l'aldéhyde phénylacétique et de l'aldéhyde formique, dont nous avons pu expliquer la formation soit par scission directe du glycide, soit par scission indirecte de l'un de ses produits d'isomérisation.

Au contraire lorsqu'on soumet à l'action de la chaleur son isomère, le phénylglycide primaire $C_6H_5.CH(OH).CH_2$; on observe

pour la plus grande part une isomérisation normale; il y a rupture du pont époxydique du côté du radical phényle et migration d'un atome d'hydrogène, avec formation de phénacétylcarbinol $C_6H_5.CH_2.CO.CH_2OH$. Il se forme également de l'aldéhyde phénylacétique et de l'aldéhyde formique.

Dans ces conditions il semblait intéressant d'étudier l'action de la chaleur sur les éthers oxydes de ces glycides. Dans ce travail j'exposerai les résultats obtenus en ce qui concerne les éthers méthylique, éthylique et benzylique du phénylglycide primaire. Le mécanisme normal d'isomérisation faisait prévoir dans chacun des cas la formation possible d'un aldéhyde ou de deux cétones;



Nous avons soumis ces divers époxydes à l'action de la chaleur sous pression réduite soit sans catalyseur (éther benzylique du phénylglycide, soit en présence de terre d'infusoires (éther méthylique et éthylique) et d'autre part à l'action de la chaleur à la pression ordinaire en présence d'une trace de chlorure de zinc

anhydre. Dans presque tous les cas le produit principal obtenu a été l'éther oxyde du phénacétylcarbinol $C_6H_5.CH_2.CO.CH_2OR$. Dans un cas seulement, celui de l'éther oxyde éthylique du phénylglycide, nous avons observé la formation d'aldéhyde. Voici d'ailleurs les résultats que nous avons obtenus pour chacun des trois composés étudiés.

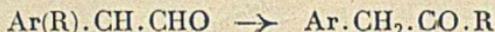
1° Ether oxyde méthylique du phénylglycide.

La pyrocatalyse de cet éther en présence d'agglomérés de terre d'infusoires et sous pression réduite, fournit toujours l'éther méthylique du phénacétylcarbinol $C_6H_5.CH_2.CO.CH_2OCH_3$; mais en présence de traces de chlorure de zinc anhydre à pression ordinaire, la réaction n'est pas aussi régulière; si le plus souvent elle fournit uniquement l'éther méthylique du phénacétylcarbinol comme dans le cas précédent, parfois aussi elle conduit à des produits combinables à la semicarbazide dont nous n'avons pu déterminer la constitution. La quantité des produits secondaires ainsi obtenus semblait être en raison inverse de celle de l'éther méthylique du phénacétylcarbinol, ce qui aurait pu donner à penser qu'ils se formaient aux dépens de celui-ci. Nous avons donc soumis l'éther méthylique du phénacétylcarbinol à l'action de la chaleur en présence de traces de chlorure de zinc anhydre dans les mêmes conditions que le glycide, mais nous l'avons retrouvé inaltéré à la fin de l'opération.

Hibbert et Jahn (2) qui ont également soumis l'éther méthylique du phénylglycide à l'action de la chaleur en présence de chlorure de zinc ont seulement observé la formation de produits indéfinis.

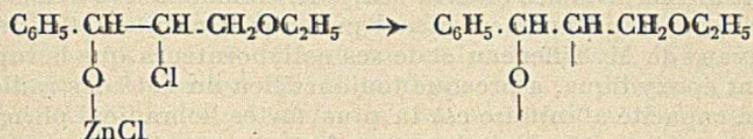
2° Ether éthylique du phénylglycide

Cet éther soumis à la pyrocatalyse nous a fourni dans tous les cas l'éther oxyde éthylique du phénacétylcarbinol. Mais alors qu'en présence de terre d'infusoires nous avons seulement obtenu ce corps, en présence de chlorure de zinc il se forme également en quantités moindre de l'aldéhyde éthoxytropicque $C_6H_5.CH(CH_2OC_2H_5).CHO$. Nous nous sommes alors demandé si dans le cas où l'on n'obtient pas d'aldéhyde, celui-ci se serait cependant formé, mais pour subir ensuite une isomérisation semblable à celles observées dans des séries analogues par M^{me} Ramart et M. J. P. Guerlain (3):



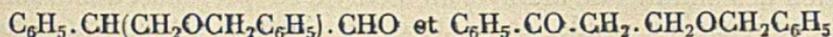
Aussi nous a-t-il semblé nécessaire d'étudier le comportement de l'aldéhyde éthoxytropicque sous l'action de la chaleur en présence d'agglomérés de terre d'infusoires à la même température où nous traitons l'époxyde (280°-310°). Dans ces conditions nous n'avons pas observé sa transformation en éther éthylique du phénacétylcarbinol mais seulement une dégradation partielle en aldéhyde benzoïque, dont nous ne pouvons d'ailleurs expliquer le

mécanisme. Or jamais nous n'avons trouvé d'aldéhyde benzoïque dans l'action de la chaleur sur l'éther éthylique du phénylglycide. Il faut donc bien admettre que le chlorure de zinc modifie le mécanisme de cette action. Sans doute y a-t-il addition du réactif et formation d'un produit zincique intermédiaire :



3° Ether benzylique du phénylglycide

Cet éther s'est révélé moins stable que les éthers méthylique et éthylique : il a suffi d'une rectification sous une pression d'environ 50 mm de mercure pour provoquer son isomérisation ; c'est pourquoi nous avons trouvé préférable de ne pas recourir à l'emploi d'un catalyseur. L'opération ainsi conduite a toujours fourni un mélange renfermant en proportions prépondérantes l'éther oxyde benzylique du phénacétylcarbinol $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ à côté de quantités notables d'aldéhyde benzoïque. Au contraire l'action de la chaleur en présence de trace de chlorure de zinc à pression ordinaire fournit exclusivement l'éther benzylique du phénacétylcarbinol. Il est difficile de déterminer le mécanisme de formation de l'aldéhyde benzoïque, car cet aldéhyde peut provenir soit de la pyrolyse de l'un des deux autres produits d'isomérisation théoriquement possibles : l'aldéhyde benzyloxytropique et benzyloxypropionophénone ;



soit de la rupture du groupement fonctionnel éther-oxyde de l'époxyde lui-même. Pour tenter de résoudre ce problème nous avons essayé de préparer l'aldéhyde benzyloxytropique ; nos essais qui ont consisté comme on le verra plus loin en la déshalogénéation de l'iodhydrique correspondante n'ont pas permis de l'isoler à l'état pur, mais ils ont néanmoins montré qu'il se dégrade facilement en aldéhyde benzoïque ; il serait donc possible qu'il y ait formation d'aldéhyde benzyloxytropique durant l'isomérisation de l'éther oxyde benzylique du phénylglycide.

En résumé, dans les trois cas étudiés nous avons observé la formation prépondérante de l'éther oxyde du phénacétylcarbinol, c'est-à-dire une isomérisation comportant la rupture du pont époxydique du côté du radical phényle et migration consécutive d'un atome d'hydrogène. Cependant dans un cas au moins celui de l'éther éthylique du phénylglycide nous avons obtenu également l'éther-oxyde de l'aldéhyde tropique $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CH}_2\text{OR}) \cdot \text{CHO}$ dont la formation peut résulter d'une rupture du pont époxydique aussi bien du côté du phényle que de celui du groupement éther oxyde ; mais il est plus probable que dans les deux cas la rupture a eu

lieu du côté du phényle et que dans le second, il y a eu à la fois migration de l'hydrogène et du groupe CH_2OR . Cette rupture se produisant toujours d'une manière prépondérante et probablement même exclusive du côté du radical phényle, il est permis de conclure que la capacité affinitaire de ce radical est supérieure à celle du groupement alcool primaire étherifié CH_2OR , comme nous l'avons déjà montré pour le groupement alcool primaire. On sait en effet depuis les travaux de M. Tiffeneau et de ses collaborateurs que la rupture du pont époxydique, a presque toujours lieu du côté des radicaux dont la capacité affinitaire est la plus forte. Le radical phényle a donc une capacité affinitaire plus forte que celle des groupements méthoxyméthyle CH_2OCH_3 , éthoxyméthyle $\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ et benzyloxyméthyle $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$.

Ces conclusions sont en accord avec celles qui découlent de la fixation de l'acide hypoiodéux sur l'éther méthylcinnamique. On sait que l'hydroxyle de $\overset{+}{\text{I}}\text{OH}^-$ se fixe du côté du groupement à forte capacité affinitaire; or Beaufour a obtenu à partir de l'éther méthylcinnamique de l'alcool cinnamique l'iodhydrine $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CHOH.CHI. CH}_2\text{OCH}_3$ (4). L'iodhydrine de l'éther éthylcinnamique a été préparée par Cherbuliez, Neumeir et Lozeron (5), et par nous-même comme l'on verra ci-dessous; elle a très probablement la même structure, mais le fait n'a pas été exactement démontré.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Préparation des éthers-oxydes de l'alcool cinnamique. — Les éthers méthylcinnamique et éthylcinnamique ont été préparés en suivant exactement les indications de Psörr et Dickäuser (6) par action des sulfates de méthyle ou d'éthyle en présence d'une solution aqueuse de soude concentrée sur l'alcool cinnamique (voir également 5); cette méthode est plus rapide et donne de meilleurs rendements que l'action en milieu anhydre d'un halogénure d'alcoyle sur le dérivé sodé de l'alcool cinnamique préparé au moyen de l'amidure de sodium (Beaufour avait préparé ainsi l'éther méthylcinnamique) (4). Il est difficile d'avoir ces éthers-oxydes purs ou du moins non souillés d'alcool cinnamique qu'ils entraînent à la distillation. Ce fait avait déjà été constaté, en particulier par Cherbuliez, Neumeier et Lozeron (*loc. cit.*); ces auteurs recommandent de benzoïler l'alcool cinnamique non étherifié; le benzoate formé a un point d'ébullition bien supérieur à celui de l'éther-oxyde; nous les avons purifiés de cette manière.

L'alcool cinnamique utilisé comme matière première était l'alcool trans du commerce, fusible à 30° et bouillant à 130° sous 13 mm.

Quant à l'éther benzylicinnamique, nous l'avons d'abord obtenu par action du chlorure de benzyne sur le dérivé sodé de l'alcool cinnamique mais avec un rendement ne dépassant pas 15 0/0; nous avons donc cherché un autre procédé de préparation; les sulfates d'aryle n'étant pas mentionnés dans la littérature chimique au moment où ce travail a été commencé (1930), nous l'avons préparé par étherification de l'alcool cinnamique par le chlorure de

benzyle en présence de soude aqueuse; ce procédé permet d'ailleurs de l'obtenir avec un très bon rendement (67 0/0).

Dans un ballon à trois tubulures munies respectivement d'une ampoule à brome, d'un réfrigérant ascendant et d'un système d'agitation en vase clos, on introduit 134 g. d'alcool cinnamique; le contenu du ballon est porté à une température comprise entre 60° et 70° au moyen d'un bain-marie; on ajoute, par petites portions de 5 g. à 10 g. de chaque toutes les 5 minutes, 127 g. (1 mol.) de chlorure de benzyle et 80 g. d'une lessive de soude à 50 0/0. Après l'addition des réactifs, la température et l'agitation du mélange sont maintenues encore 6 heures. Le produit est épuisé à l'éther, puis isolé par rectification sous pression réduite après lavage à l'eau jusqu'à réaction neutre, séchage et évaporation de l'éther.

Signalons que la préparation des éthers oxydes par action sur les alcools des halogénures d'alcoyles en présence de lessives alcalines, procédé qui donne de très bon résultats dans le cas ci-dessus, n'est pas, à l'heure actuelle connue comme une méthode générale. On en trouve cependant quelques exemples dans la littérature chimique, soit à partir d'alcools aliphatiques en tube scellé à haute température (7), soit à partir d'alcools de poids moléculaire élevé mais en présence d'alcools méthylique ou éthylique (8), soit dans la série des sucres (9); il est possible que la présence de double liaison dans l'une ou l'autre des molécules alcools ou halogénure favorise ce procédé car on trouve de plus breveté (10) un procédé de préparation d'éthers-oxyde, par action d'halogénures éthyléniques sur des alcools en présence de soude aqueuse (en particulier par action du chlorure de cinnamyle sur l'alcool propylique on prépare l'oxyde de cinnamyle et de propyle).

Voici les constantes physiques des éthers-oxydes que nous avons préparés :

Ether méthylcinnamique. — $E_b^{125-126}$; n_D : 1,5433 (Beaufour indique E_b^{117} ; d : 1,0037; n_D : 1,539); le rendement de la préparation est environ 70 0/0; après la benzoylation, le rendement global est de 50 0/0, l'indice du produit non putréfié est 1,5520).

Analyses — Subst. : 0,1656; CO_2 : 0,4974; H_2O : 0,1202; C : 81,91; H : 8,06; calculé pour $C_{10}H_{12}O$; C : 81,08; H : 8,11.

Ether éthylcinnamique. — $E_b^{140-142}$; E_b^{135} ; n_D : 1,536 à 25°; d_4^{25} : 0,9857 d'où R.M. : 51,24; calculé d'après Brühl : 50,736; d'après Eisenlohr : 50,743.

Analyses — Subst. : 0,0589; CO_2 : 0,1750; H_2O : 0,0450; C : 81,03; H : 8,48; calculé pour $C_{11}H_{14}O$; C : 81,48; H : 8,64.

Ether benzylcinnamique. — E_b^{140} ; E_b^{133} (rendement de la préparation 65,2 ou, en tenant compte de l'alcool cinnamique récupéré, 79,4) (l'autre méthode donne des rendements de 12 à 15 0/0), et l'on retrouve de l'alcool cinnamique) $n_{D,10}$: 1,5866; d_4^{19} : 1,03788 d'où R.M. : 72,49; calculée d'après Brühl : 70,464; d'après Eisenlohr : 70,062.

Analyses. — Subst. : 0,2155; CO_2 : 0,6735; H_2O : 0,1380; C : 83,23; H : 7,11; calculé pour $C_{16}H_{18}O$; C : 85,70; H : 7,14

Le dibromure a été fait, on obtient un seul composé fusible à 85°, après recristallisation dans l'alcool à 95°.

Dosage de brome. — 0,0745 g. de subst. détruits par la potasse alcoolique à l'ébullition ont nécessité 3,38 cm³ de NO_2Ag N/10, soit Br = 40,80; calculé pour $C_{16}H_{18}OBr_2$ 41,6.

Préparation des époxydes.

L'oxygène a été fixé comme de coutume par action de l'acide perbenzoïque. Celui-ci a été utilisé en solution chloroformique. La fixation se fait en 36 à 48 heures. Après neutralisation de l'acide benzoïque formé et évaporation du chloroforme, les époxydes ont été rectifiés sous pression réduite.

Voici leurs constantes :

		R. M. trouvé		Calculé	
				Brühl	Eisenlohr
	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} - \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$				
Eb : 137°/27 mm	$n_{D_{23}} = 1,515$	$d_4^{23} = 1,0651$	46,43	46,11	45,86
	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} - \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$				
Eb : 138-139°/17 mm	$n_{D_{23}} = 1,509$	$d_4^{23} = 1,0392$	51,44	50,74	50,48
	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} - \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$				
Eb : 218-220°/17 mm	$n_{D_{27}} = 1,5615$	$d_4^{27} = 1,1026$	70,53	70,44	69,97

Isomérisation de l'éther méthylique du phénylglycide.

L'isomérisation a été effectuée soit en soumettant l'époxyde à l'action de la chaleur sous pression réduite en présence d'agglomérés de terre d'infusoires, soit à pression atmosphérique en présence de traces de chlorure de zinc anhydre.

Le dispositif utilisé dans le premier cas est celui qui a été décrit dans les deux notes précédentes : 10 g d'époxyde sont introduits goutte à goutte en 1/2 heure dans le tube d'isomérisation rempli d'agglomérés de terre d'infusoires et porté à une température comprise entre 280° et 310°, sous une pression de 13 mm de mercure ; le produit recueilli (7 g.) est dissous dans de l'éther et agité avec une solution concentrée de bisulfite de sodium ; après quelques jours on sépare :

a) 7 g 5 d'une combinaison bisulfitique cristallisée qui est transformée directement en semicarbazone par chauffage de quelques minutes avec une solution concentrée de chlorhydrate de semicarbazide ; la semicarbazone obtenue est fusible à 115°, si on la laisse recristalliser elle fond ensuite à 125° elle présente donc bien les caractéristiques de la semicarbazone de l'éther méthylique du phénacétylcarbinol de synthèse (11), son mélange avec celle-ci est fusible à 125°.

b) 2 g d'époxyde non isomérisé resté en solution dans l'éther c) et enfin 0 g 1 d'éther méthylique du phénacétylcarbinol à l'état de combinaison bisulfitique resté en solution dans l'excès de bisulfite de sodium identifié à l'état de semicarbazone).

L'action de la chaleur en présence de chlorure de zinc sur l'éther méthylique du phénylglycide fournit des résultats assez capricieux, voici deux expériences ayant donné des résultats différents :

18 g 2 d'éther méthylique du phénylglycide sont chauffés à feu nu avec une petite parcelle de chlorure de zinc fondu; l'isomérisation se produit lorsque la température atteint 190° environ, on sépare à la rectification les fractions suivantes :

- a) 1 g de 130° à 137° sous 30 mm.
- b) 9 g 5 de 137° à 138° sous 26 mm.
- c) 4 g 2 à 138° sous 26 mm.
- d) 1 g de 139° à 142° sous 26 mm.

La fraction *a* est constituée par de l'époxyde non transformé; les fractions *b* et *c* ont été traitées par le bisulfite de sodium comme dans les fractions précédentes; *b*) a fourni : 2 g 3 de la combinaison bisulfite de l'éther méthylique du phénacétylcarbinol $C_6H_5-CH_2-CO-CH_2OCH_3$, 6 à 7 g de produits non combinables au bisulfite de sodium et 0 g 7 d'éther méthylique du phénacétylcarbinol à l'état de combinaison bisulfite en solution dans l'excès de bisulfite de sodium; *c*) a fourni 2 g de combinaison bisulfite de l'éther méthylique du phénacétylcarbinol, 1 g de produit non combinable aux réactifs des aldéhydes et des cétones et 0 g 4 d'éther méthylique du phénacétylcarbinol à l'état de combinaison bisulfite en solution dans l'excès de bisulfite de sodium.

La fraction *d* traitée par une solution hydroalcoolique concentrée de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de sodium a fourni un mélange de deux semicarbazones, l'une est fusible à 182°-183°, elle précipite d'abord, l'autre est celle de l'éther méthylique du phénacétylcarbinol.

2) Dans une autre expérience 10 g d'époxyde traités comme ci-dessus ont fourni 5 à 6 g d'une combinaison bisulfite cristallisée qui traitée par une solution aqueuse de chlorhydrate de semicarbazide a fourni la semicarbazone ci-dessus fusible à 182°-183°, 3 à 4 g de produits non combinables aux réactifs des aldéhydes et des cétones, et 2 g 5 d'éther méthylique du phénacétylcarbinol à l'état de combinaison bisulfite en solution dans l'excès de bisulfite de sodium.

Sur cette semicarbazone, dont la constitution n'a pas été élucidée, nous avons fait les mesures suivantes :

Analyses. — Subst., 0,0590; CO_2 , 0,1529; H_2O , 0,0334; C 70,67; H 6,29. — Subst., 0,03786, CO_2 , 0,0974, H_2O , 0,0208; C, 70,16, H, 6,15.

Dosage d'azote (Dumas). — Subst., 0,1137; Az, 13 cm³ 7, $t = 49^\circ$; H = 758; N = 14,05. — Subst., 0,02635, N, 3 cm³ 15, $t = 20^\circ$; H, 748; N = 13,71.

Poids moléculaire. — Subst., 0 g 309, camphre : 4,210, 8,7. — Poids moléculaire, 316 (constante cryoscopique 375,1).

Le poids moléculaire de l'éther méthylique du phénacétylcarbinol est 164, celui de sa semicarbazone 221, le taux d'azote de sa semicarbazone est 19 0/0. Ces divers résultats semblent donc indiquer que l'on a affaire à un produit de condensation.

Signalons que l'éther méthylique du phénacétylcarbinol chauffé à 190° en présence de chlorure de zinc anhydre dans les conditions des expériences ci-dessus, non seulement ne fournit pas ce produit, mais est retrouvé inaltéré.

Isomérisation de l'éther éthylique du phénylglycide

Cet époxyde a été de même traité par la chaleur sous pression réduite en présence d'agglomérés de terre d'infusoires, et à pression atmosphérique en présence de traces de chlorure de zinc anhydre. Ces expériences ont été menées comme ci-dessus. Nous en donnons ci-dessous la description; nous décrirons également ici la préparation de l'aldéhyde éthoxytropicque $C_6H_5-CH(CH_2OC_2H_5)-CHO$ qui n'était pas connue et que nous avons été amenée à préparer pour des fins d'identification.

20 g d'éther éthylique du phénylglycide introduits goutte à goutte en une demi-heure dans le tube à isomériser rempli d'agglomérés de terre d'infusoires à une température comprise entre 280° et 310° , sous une pression de 13 mm. de mercure ont fourni 14 g d'un produit qui, à la rectification distillait de 100° à 130° sous 13 mm, sans point fixe. Il a été traité par le bisulfite de sodium et a fourni :

a) 6 à 7 g d'une combinaison bisulfitique cristallisée qui a été transformée directement en une semicarbazone identifiée avec celle de l'éther éthylique du phénacétylcarbinol de synthèse (11) $C_6H_5-CH_2-CO-CH_2OC_2H_5$.

b) 6 g de produits non combinables aux réactifs des aldéhydes et des cétones et constitués en partie au moins par de l'époxyde non transformé.

c) 1 g 5 d'un produit à l'état de combinaison bisulfitique en solution dans l'excès de bisulfite de sodium qui a fourni une semicarbazone identifiée avec celle de l'éther éthylique du phénacétylcarbinol (F. 100°).

10 g d'époxyde chauffés dans un petit ballon en présence de chlorure de zinc fondu à 180° ont fourni un mélange de produits qui a été traité de la même façon. Il a été ainsi séparé :

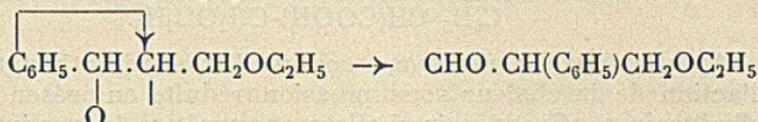
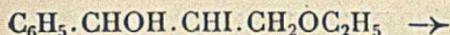
a) 3 g de la combinaison bisulfitique cristallisée de l'éther éthylique du phénacétylcarbinol.

b) 7 g de produits non combinables aux réactifs des aldéhydes et des cétones, constitué par de l'éther éthylique du phénylglycide non attaqué.

c) 1 g de produit à l'état de combinaison bisulfitique en solution dans l'excès de bisulfite de sodium qui a fourni la semicarbazone de l'aldéhyde éthoxytropicque (F. 129°).

Préparation de l'aldéhyde éthoxytropicque.

Pour le préparer nous nous sommes adressée à une méthode de transposition qui a permis dans un cas tout à fait analogue de préparer un aldéhyde qu'on ne savait pas obtenir par d'autres voies (4) : la déshalogénéation des halohydrines; par fixation d'acide hypoiodéux sur l'éther éthylcinnamique, on obtient l'iodhydrine $C_6H_5-CHOH-CHI-CH_2OC_2H_5$, qui, traitée par le nitrate d'argent se transpose en aldéhyde éthoxytropicque :



Cette réaction de déshalogénéation, comportant d'abord une fixation, puis une transposition pouvait également fournir plusieurs produits, qui, en principe sont les mêmes que les produits de transposition de l'éther éthylique du phénylglycide. Mais d'une part les travaux de M. Tiffeneau et de ses élèves ont montré que la forme intermédiaire lors de la déshalogénéation d'une halohydrine est en générale celle quine s'est pas formée dans l'isomérisation de l'époxyde, d'autre part nous avons vérifié la constitution de l'aldéhyde obtenue par les deux réactions d'oxydation :

a) Le permanganate de potassium en milieu alcalin l'oxyde en acide benzoïque.

b) Le nitrate d'argent ammoniacal l'oxyde en un acide à même nombre d'atomes de carbone.

L'iodhydrine a été préparée d'après la méthode habituelle à partir (12) (13) (1) de 44 g d'éther éthylcinnamique, de 40 g. d'oxyde jaune de mercure, et de 75 g d'iode; elle n'a pas été isolée et a été décomposée directement par 80 g de nitrate d'argent; après séparation comme de coutume il a été obtenu 35 g d'aldéhyde éthoxytropique distillant à 118°-120° sous 17 mm.

Cet aldéhyde se présente sous la forme d'un liquide incolore d'odeur piquante Eb : 120°/17 mm. $d_4^{17} = 1,0479$ $n_D^{17} = 1,5222$ à 17° d'où R. M. = 51,82 calculée d'après Brühl : 51,316 et 52,257 pour les formes aldéhydes en émol, d'après Eisenlohr 51,051 et 52,098.

La semicarbazone est fusible à 129°, on la recrystallise dans l'alcool à 95°, dans l'alcool méthylique ou dans l'eau chaude.

Dosage d'azote (Dumas). — Subst., 0,0912, $t = 22^\circ$; H, 764; N = 14 cm³ 2; N = 18,1. — Calculé pour C₁₁H₁₇O₂N₃; N = 17,8.

5,3 g d'aldéhyde éthoxytropique, ont été oxydés par le permanganate de potassium en milieu alcalin comme de coutume, et ont fourni de l'acide benzoïque.

L'oxydation par le nitrate d'argent a été faite selon la technique de Délépine et Bonnet (14). L'acide obtenu présentait les caractéristiques suivantes : F. 45° (après recrystallisation dans la ligroïne).

Dosage d'acidité. — 0 g 0925 en solution dans l'alcool absolu ont nécessité pour leur neutralisation en présence de phtaléine de phénol 14,73 cm³ de soude décimormale, ce qui correspond pour un acide monobasique à un poids moléculaire de 197. Le poids moléculaire calculé de l'acide éthoxytropique est 194.

Analyses. — Subst., 0,0507; H₂O, 0,0338; CO₂, 0,1253; H, 7,40; C 67,41. — Subst. — 0,0579; H₂O, 0,361; CO₂, 0,1438; H, 6,9; C, 67,73. — Calculé pour C₁₁H₁₄O₃; C, 68,04; H, 7,21.

Cet acide est donc bien l'acide éthoxytropique :



Ajoutons que nous avons soumis l'aldéhyde éthoxytropique à l'action de la chaleur sous pression réduite en présence de terre d'infusoires, afin de voir si elle ne pouvait se former intermédiairement durant l'isomérisation dans ces conditions ; le produit a été traité comme les produits d'isomérisation des époxydes, il était constitué seulement par de l'aldéhyde non transformé, et un peu d'aldéhyde benzoïque.

Isomérisation de l'éther benzylique du phénylglycide.

Cet époxyde est moins stable que les deux autres ; distillé sous une pression de 50 mm. de mercure, il s'isomérisé ; nous ne l'avons donc pas soumis à l'action de la chaleur sous pression réduite en présence de terre d'infusoires. Nous avons étudié les produits d'isomérisation ; a) lorsqu'il est rectifié sous 50 mm. ; b) lorsqu'il est chauffé à pression atmosphérique en présence de chlorure de zinc anhydre.

a) 47 g d'éther benzylique de phénylglycide rectifiés sous 40-50 mm de mercure ont fourni :

1) 5 g de 165° à 175°.

2) 30 g à 235°. La fraction 1, traitée par une solution hydroalcoolique de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de sodium fournit une semicarbazone fusible à 220° et qui a été identifiée avec celle de l'aldéhyde benzoïque. Des essais de recristallisations fractionnées n'ont pas permis d'isoler d'autre semicarbazone.

La fraction 2 a été traitée par une solution concentrée de bisulfite de sodium comme dans les cas précédents. Il a été obtenu : 1° 20 g. d'une combinaison bisulfitique cristallisée qui, transformée directement en semicarbazone fournit une semicarbazone fusible, après recristallisation dans l'eau à 107° ; ce point de fusion n'est pas abaissé par mélange avec la semicarbazone de synthèse préparée par action du chlorure de magnésiumbenzyle sur l'amide benzyl-oxyacétique (11) ; 2° 0 g 5 d'éther benzylique du phénacétylcarbinol à l'état de combinaison bisulfitique en solution dans l'excès de bisulfite de sodium ; 3° 8 à 10 g de produits non combinables aux réactifs des aldéhydes et des cétones.

10 g. d'éther benzylique du phénylglycide sont additionnés d'une parcelle de chlorure de zinc fondu et sont chauffés légèrement à feu nu ; on arrête le chauffage dès que l'isomérisation a commencé ; elle se poursuit ensuite d'elle-même : le produit est traité par une solution concentrée de bisulfite de sodium ; après quelques jours on sépare :

a) 8 à 9 g de la combinaison bisulfitique cristallisée de l'éther benzylique du phénacétylcarbinol ; b) 4 g de produits non combinables aux réactifs des aldéhydes et des cétones et constitués au moins en partie par de l'époxyde non transformé ; c) on ne trouve pas de produits à l'état de combinaison bisulfitique en solution dans l'excès de bisulfite de sodium.

Essai de préparation de l'aldéhyde benzyloxytropique.

Nous avons essayé de préparer l'aldéhyde benzyloxytropique par la même méthode qui nous a permis de préparer l'aldéhyde éthoxytropique; malheureusement le produit obtenu était très instable et il a été impossible de l'isoler; nous avons toutefois préparé sa semicarbazone et sa combinaison bisulfite.

Cette semicarbazone était différente de celle de l'éther benzylique du phénacétylcarbinol; d'autre part l'autre cétone qui peut se former dans cette réaction de transposition, l' ω -benzyloxypropionophénone $C_6H_5-CO-CH_2-CH_2OCH_2C_6H_5$ ne doit pas en principe se combiner au bisulfite de sodium. Nous pensons donc, quoique nous ne l'ayons pas isolé et que nous n'ayons pas de preuves expérimentales directes de sa structure, que le produit obtenu dans la déshalogénéation est l'aldéhyde benzyloxytropique.

L'iodhydrine a été préparée en solution dans 200 cm³ d'éther privé d'alcool et saturé d'eau à partir de 22 g. 5 d'éther benzylcinnamique, de 14 g. d'oxyde jaune de mercure et de 25 g. 5 d'iode pulvérisé; elle a été décomposée directement par 40 g. de nitrate d'argent. Le produit obtenu, si on le distille sous 13 mm. fournit seulement de l'aldéhyde benzoïque, des traces d'aldéhydes cinnamique et de l'éther benzylcinnamique. Mais si on le traite directement sans le distiller par une solution concentrée de bisulfite de sodium et que l'on sépare comme dans les cas précédents, on obtient :

- a) 4 g. 4 d'une combinaison bisulfite cristallisée;
- b) après quelques jours 4 g. d'une autre portion de combinaison bisulfite cristallisée;
- c) après quelques jours encore 4 g. 9 d'une troisième portion de combinaison bisulfite.

Ces fractions *a*, *b* et *c* ont été transformées directement en semicarbazones par action d'une solution aqueuse concentrée de chlorhydrate de semicarbazide :

a) a fourni un mélange de semicarbazones qui a été soumis à une série de recristallisations fractionnée dans l'alcool à 95°; il a été ainsi séparé un produit fusible à 95°-96° à l'état pur et un produit fusible à 202°-203° qui a pu être identifié par comparaison directe avec la semicarbazone de l'aldéhyde cinnamique;

b et *c* traités de la même façon fournissent seulement la semicarbazone fusible à 95° (dont on peut faire monter le point de fusion par recristallisation jusqu'à 97°).

D'autre part du produit à l'état de combinaison bisulfite en solution dans l'excès de bisulfite de sodium, il a été régénéré 1 à 2 g. d'aldéhyde benzoïque qui a été identifiée à l'état de semicarbazone, par comparaison directe avec un échantillon de semicarbazone de l'aldéhyde benzoïque.

Il est impossible de régénérer l'aldéhyde benzyloxytropique de sa combinaison bisulfite ou de sa semicarbazone; il y a décomposition et l'on obtient des produits qui ne sont plus combinables aux réactifs des aldéhydes ou des cétones.

La semicarbazone de l'aldéhyde benzyloxytropic peut être recristallisée dans l'alcool et dans l'eau, elle est fusible à 97° :

Dosage d'azote (Dumas). — Subst., 0,0766, t 20°5; H, 744; Az, 9 cm³ 4; Az, 14,04. — Calculé pour C₁₇H₁₉O₂N₃; Az, 14,14.

Enfin, afin de prouver dans la mesure du possible la constitution aldéhydique des produits de transpositions de l'iodhydrine, le produit brut de déshalogénéation a été oxydé par l'oxyde d'argent humide selon la technique de Délépine et Bonnet. Il a été obtenu un mélange d'acides fusibles, brut, à 55°; nous n'avons pas réussi à en séparer des constituants par des cristallisations fractionnées; mais nous avons fait un dosage d'acidité sur ce mélange :

0,2334 g ont nécessité 12,45 cm³ de soude $n/10$ pour leur neutralisation en solution dans l'alcool absolu en présence de phtaléine de phénol, ce qui correspond pour un acide monobasique à un poids moléculaire de 187, le poids moléculaire de l'acide benzoïque est 106; celui de l'acide benzyloxytropic doit être 256: celui de l'acide cinnamique est 148.

Ces résultats semblent donchien indiquer que l'on a affaire à un mélange d'acide benzyloxytropic et d'acide benzoïque. D'ailleurs si nous n'avons pas pu isoler le premier, nous avons pu facilement extraire de ce mélange l'acide benzoïque.

Malgré le degré d'incertitude de ces résultats on peut donc affirmer que la déshalogénéation de l'iodhydrine préparée à partir de l'éther benzylcinnamique fournit surtout un mélange d'aldéhyde benzoïque et d'aldéhyde benzyloxytropic; et que cet dernier semble se décomposer facilement en aldéhyde benzoïque.

BIBLIOGRAPHIE.

(1) Voir les deux notes précédentes et M. DARMON, thèse de Doctorat ès-sciences physiques soutenue à la Faculté des Sciences de Paris en mai 1936.

(2) HIBBERT et JAHN, *Can., J. J. Res.*, 1933, 8, 199-209.

(3) M^{me} RAMART et M. J. P. GUERLAIN, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1931, 49, 1860-1874.

(4) BEAUFOUR, *Bull. Soc. Chim.*, (4) 27, 148, thèse de Doctorat soutenue devant la Faculté de Pharmacie de Paris en janvier 1913.

(5) *Helv. Chim. Acta*, 1931, 14, 186.

(6) *Ber.* 1911, 44, 2640. — D. R. P., 261-588, *Chem. Zentr.*, 1913, 2, 324.

(7) S. KARPEN et BROS, Brevet américain 1459.177. — *Chem. Zentr.*, 1925, 2, 1224.

(8) I. G. FARBEN, D. R. P., 510.423, *Chem. Zentr.*, 1931, 1, 154.

(9) GOMBERG et BUCHLER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1921, 43, 1906.

(10) *Chem. Zentr.*, 1937, 1, 1013, Brevet américain 2042.219.

(11) M. DARMON, *C. R.*, 1933, 197, 1328,

(12) LIPPMANN, *C. R.*, 1866, 63, 968.

(13) BOUGAULT, *C. R.*, 1900, 131, 529.

(14) *Bull. Soc. Chim.*, (4), 1909. 5, 842-79. — *C. R. Ac. Sc.* 1909, 149, 39.

(Laboratoire de Pharmacologie de la Faculté de Médecine de Paris).

N° 34. — Contribution à l'étude spectrale des dérivés azotés de quelques aldéhydes et cétones aromatiques. I. Phénylhydrazones et semicarbazones. II. Oximes, O-benzyl-oximes, N-benzylimines; par M. Panos GRAMMATICAKIS.

(1.9.1939 et 22.12.1939.)

Erratum.

N. d. l. R. — Par suite d'une erreur matérielle les figures des 2 mémoires publiés antérieurement (I. Phénylhydrazones et semicarbazones, *Bull. Soc. Chim.*, 1940, 7, 527 et II. Oximes, O-benzyl-oximes et N-benzylimines, *Bull. Soc. Chim.*, 1941, 8, 38), ont été interverties. Nous redonnons ci-dessous les parties des 2 mémoires relatives aux mesures d'absorption.

I. Phénylhydrazones et semicarbazones.

A la suite des recherches effectuées par M^{me} Ramart et ses collaborateurs (1) sur l'absorption dans l'ultra-violet moyen de certains dérivés azotés de quelques aldéhydes et cétones, j'ai entrepris l'étude systématique de l'absorption du chromophore complexe C₆H₅.CH=NH en étudiant les effets provoqués par le remplacement des différents hydrogènes de ce groupement par divers substituants.

Dans le cas des dérivés azotés (semicarbazones, phénylhydrazones, oximes, etc.) où l'hydrogène fixé sur le carbone du groupe

HC=NH est substitué par un radical — C $\begin{matrix} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \\ \text{R}_3 \end{matrix}$, M^{me} Ramart et ses

collaborateurs (1) ont observé une différence notable entre l'absorption de ces composés et celle des composés dans lesquels ce même hydrogène n'est pas substitué ou bien est substitué par un radical

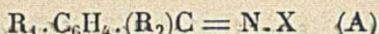
alcoyle autre que — C $\begin{matrix} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \\ \text{R}_3 \end{matrix}$

Cette différence d'absorption a été attribuée par M^{me} Ramart (2) soit à une modification dans les angles valentiels de certains des atomes engagés dans le groupe fonctionnel, soit encore à un réarrangement électronique de ces éléments.

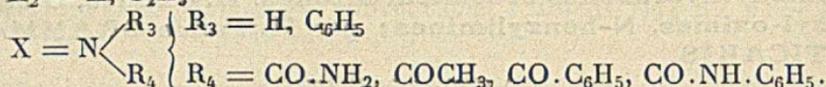
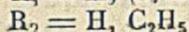
Dans le présent travail, j'apporte une contribution à l'étude de l'absorption dans l'ultra-violet moyen de certains dérivés des hydrazones des aldéhydes et des cétones aromatiques du type général :

(1) M^{me} RAMART-LUCAS et M^{me} GRUMEZ, *Bull. Soc. Chim.*, 1933, 53, 753. — M^{me} RAMART-LUCAS et M^{me} BRUZEAU, *Ibid.*, 1934, 1, 119. — M^{me} RAMART-LUCAS, HOCH et MARTYNOFF, *Ibid.*, 1937, 4, 481. — M^{me} RAMART-LUCAS et HOCH, *Ibid.*, 1938, 5, 987.

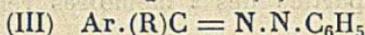
(2) M^{me} RAMART-LUCAS, *Bull. Soc. Chim.* 1936, 3, 744.



où $R_1 = H, (o, m, p)CH_3, (o, m, p)CH_3O$



De l'étude spectrale des corps azotés de la forme (A), il résulte que ces composés présentent des courbes d'absorption qui correspondent, au moins dans les conditions expérimentales utilisées, aux formules par lesquelles ces substances sont généralement représentées, c'est-à-dire (I) (semicarbazones), (II) (phénylhydrazones) et (III) (acétylphénylhydrazones).



Ac.

Influence du radical R_1 . — Dans le cas de la semicarbazone et phénylhydrazone du benzaldéhyde, la substitution d'un hydrogène en position ortho sur le noyau benzénique par un radical CH_3 ou CH_3O provoque un effet bathochrome plus grand pour le CH_3O que pour le CH_3 (fig. I, III). De plus, le remplacement de l'hydrogène en position ortho par le groupe CH_3O dans la semicarbazone du benzaldéhyde a pour conséquence le dédoublement de la bande d'absorption la plus proche du visible et, par suite, un changement de la forme de la courbe d'absorption (fig. I).

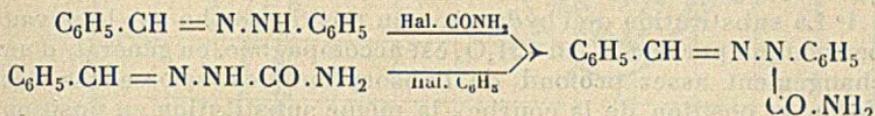
Par contre pour la semicarbazone de la propiophénone, le remplacement de l'hydrogène en ortho par un groupe CH_3 ou CH_3O est accompagné d'un élargissement considérable de la bande d'absorption la plus proche du visible entraînant un changement notable dans la forme de la courbe d'absorption et d'un effet hypsochrome plus grand pour le CH_3 que pour le CH_3O (fig. II).

En ce qui concerne les substitutions de l'hydrogène en position méta et para sur le noyau benzénique par les radicaux CH_3 ou CH_3O , la modification de couleur, qui accompagne cette substitution, consiste, généralement, en un faible déplacement de l'absorption vers le visible (fig. I, II, III).

Influence du radical R_2 . — Le remplacement de l'hydrogène du groupe $HC = N$ par le radical C_2H_5 (passage des semicarbazones des aldéhydes $ArCHO$ à celles des éthylcétones $ArCO \cdot C_2H_5$) est accompagné d'un effet hypsochrome lequel est plus fort pour les dérivés ortho substitués (fig. I et II) (*).

(*) Les effets provoqués par les différents radicaux R_1 et R_2 sur les spectres d'absorption de corps de la forme (A), s'observent également d'une façon générale pour d'autres dérivés azotés de la même forme (A) (oximes et leurs dérivés O et N alcoylés, imines, etc.). Voir P. GRAMMATICAKIS, Contribution à l'étude spectrale et chimique des dérivés azotés de quelques aldéhydes et cétones aromatiques (Thèse de Doctorat, Jouve, Paris 1938).

Influence du radical X. — En vue d'étudier les relations spectrales entre la phénylhydrazone et la semicarbazone du benzaldéhyde, j'ai mesuré l'absorption de quelques dérivés acylés typiques de la phénylhydrazone du benzaldéhyde (dérivés acétylé, benzoylé, carbamylé, phényl-carbamylé). En effet, la carbamylphénylhydrazone du benzaldéhyde, $C_6H_5.CH=N.N(CO.NH_2).C_6H_5$, peut être considérée comme dérivant soit de la semicarbazone du benzaldéhyde par phénylation, soit de la phénylhydrazone du benzaldéhyde par carbamylation suivant le schéma :



La comparaison des spectres d'absorption de la phénylhydrazone du benzaldéhyde et de la carbamylphénylhydrazone du même aldéhyde, montre que la carbamylation, comme en général l'acylation, de la phénylhydrazone est accompagnée d'un fort effet hypsochrome avec un changement important de la forme de la courbe d'absorption (fusion des deux bandes d'absorption les plus proches du visible de la phénylhydrazone en une seule) (*fig. IV*).

D'autre part, en comparant les spectres d'absorption de la semicarbazone et de la carbamylphénylhydrazone du benzaldéhyde, on constate que ces deux composés possèdent une absorption voisine et que, par suite, la substitution de l'hydrogène du groupe imine de la semicarbazone par un phényle est sans influence sensible : on observe seulement un très faible déplacement de la courbe d'absorption vers le visible.

D'ailleurs, le fait qu'une phénylhydrazone est plus absorbante que la semicarbazone dérivée du même corps carbonylé est en accord avec les résultats précédents.

Il est à remarquer que les effets provoqués sur les spectres d'absorption de la phénylhydrazone et de la semicarbazone du benzaldéhyde par l'introduction d'un radical acyle ou phényle dans le groupe imine de ces substances sont analogues à ceux observés dans le cas de la phénylhydrazine (3) et de la phénylhydrazone du benzaldéhyde (4).

Enfin, l'examen des courbes d'absorption de la phénylcarbamylphénylhydrazone, $C_6H_5.CH=N.N(CO.NH.C_6H_5).C_6H_5$, de la benzoylphénylhydrazone du benzaldéhyde, $C_6H_5.CH=N.N(CO.C_6H_5).C_6H_5$, et des substances dérivant de ces phénylhydrazones par saturation du groupe $C=N$ (*fig. V*), montre que ces derniers composés réduits possèdent la même absorption que les α -acylphénylhydrazines, $NH_2.N(Ac).C_6H_5$, et que, par conséquent, le groupe déterminant principalement l'absorption des phénylhydrazones et des semicarbazones du benzaldéhyde est bien le chromophore complexe $C_6H_5.CH=N-$.

(3) M^{lle} D. BIQUARD, *Bull. Soc. Chim. France*, 1936, 3, 909.

(4) M^{me} RAMART-LUCAS, HOCH et MARTYNOFF, *Bull. Soc. Chim. France*, 1937, 4, 481.

Remarque. — Il aurait été intéressant de comparer l'absorption de la semicarbazone et de la phénylhydrazone du benzaldéhyde à celle de l'hydrazone et de l'imine du même aldéhyde. Mais ces corps étant difficiles à obtenir à l'état optiquement pur, j'ai dû renoncer à faire leur étude spectrale.

En résumé, l'étude des variations du spectre d'absorption des phénylhydrazones et des semicarbazones des arylaldéhydes et des éthyl-aryl-cétones provoquées par la substitution des différents hydrogènes du chromophore complexe $C_6H_5.CH=NH$ par divers groupes a montré que :

1° La substitution de l'hydrogène en position ortho sur le noyau benzénique par un CH_3 ou CH_3O , est accompagnée, en général, d'un changement assez profond de l'absorption des semicarbazones (forme et position de la courbe), la même substitution en position méta et para n'ayant pas d'influence importante. Dans le cas de la phénylhydrazone du benzaldéhyde la substitution de l'hydrogène en ortho par un CH_3 ou un CH_3O sur le noyau produit seulement un faible effet bathochrome.

2° Le remplacement de l'hydrogène fixé sur le carbone du groupe $CH=N$ par un C_2H_5 dans le cas de la semicarbazone est accompagné d'un effet hypsochrome et, de plus, pour les dérivés ortho substitués d'une modification importante de la forme de la courbe d'absorption.

3° La substitution de l'hydrogène du groupe NH de la phénylhydrazone du benzaldéhyde par un acyle modifie *profondément* le spectre d'absorption de cette substance (forme et position de la courbe), tandis que la substitution de l'hydrogène du même groupe NH de la semicarbazone du benzaldéhyde par un phényle ne provoque pas un changement sensible du spectre d'absorption de cette substance. Ceci est en accord avec le fait qu'une phénylhydrazone est plus absorbante que la semicarbazone dérivée du même corps carbonylé.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

I. — 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 pour quelques substances très peu solubles dans l'alcool pour lesquelles on n'a pu utiliser que les deux dernières concentrations.

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).

1° *Semicarbazones des aldéhydes.* — Sur la figure I se trouvent tracées les courbes d'absorption des semicarbazones de l'*o*-méthylbenzaldéhyde (courbe 1), du *m*-méthylbenzaldéhyde (courbe 2), du *p*-méthylbenzaldéhyde (courbe 3), de l'*o*-méthoxybenzaldéhyde

(courbe 4), du *m*-méthoxybenzaldéhyde (courbe 5), du *p*-méthoxybenzaldéhyde (courbe 6) et du benzaldéhyde (courbe 7). A l'except-

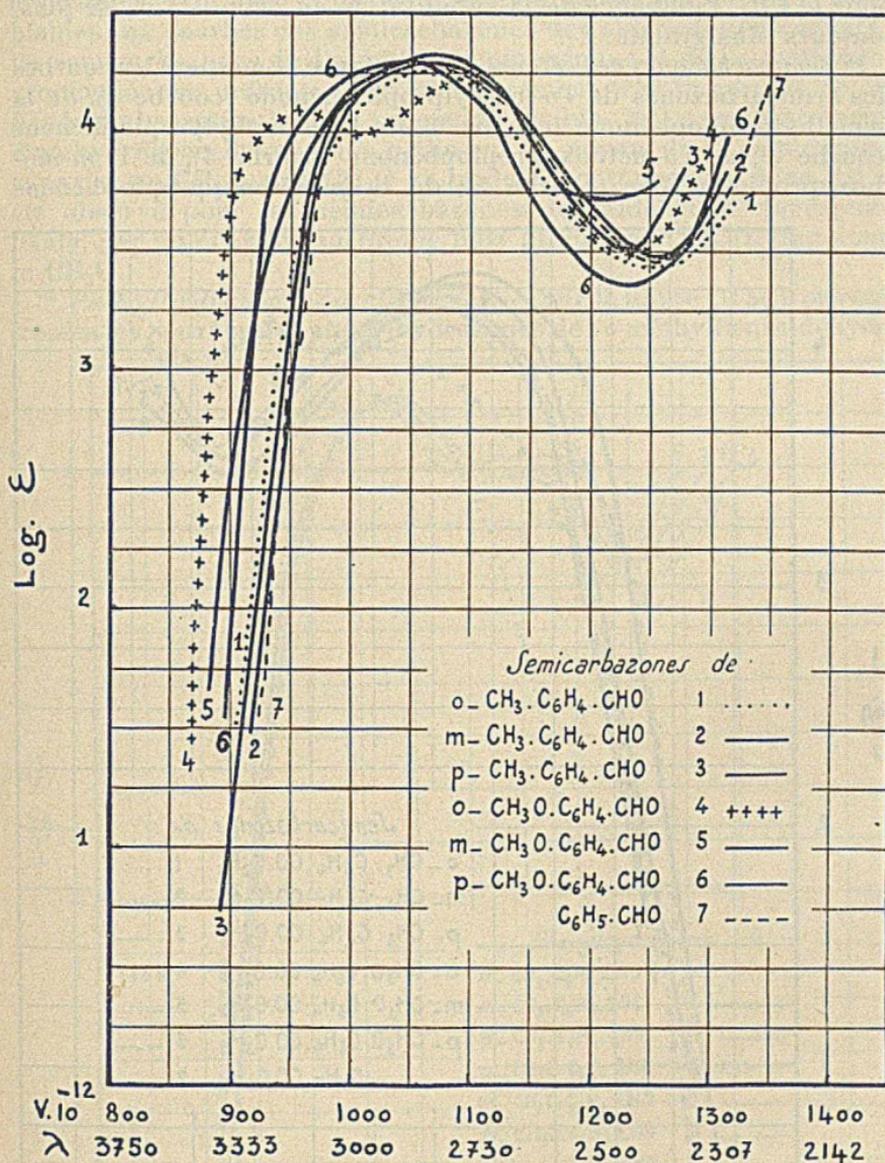


Fig. I

tion de la semicarbazone de l'*o*-méthoxybenzaldéhyde tous ces composés possèdent des courbes semblables présentant une large bande d'absorption ayant son maximum entre 2.800 et 2.900 Å ; cette bande unique est remplacée dans le cas de la semicarbazone de l'*o*-méthoxybenzaldéhyde par deux bandes.

La comparaison des courbes de tous ces composés montre, d'autre part, que la substitution d'un hydrogène en différentes

positions sur le noyau benzénique par un CH_3 ou un CH_3O est accompagnée d'un effet bathochrome plus grand pour le CH_3O que pour le CH_3 , l'influence de la substitution en ortho étant, de plus, toujours plus grande.

2° *Semicarbazones des cétones.* — La figure II contient les courbes des semicarbazones de l'*o*-méthylpropiophénone (courbe 1), de la *m*-méthylpropiophénone (courbe 2), de la *p*-méthylpropiophénone (courbe 3), de l'*o*-méthoxypropiophénone (courbe 4), de la *m*-méthoxypropiophénone (courbe 5), de la *p*-méthoxypropiophénone

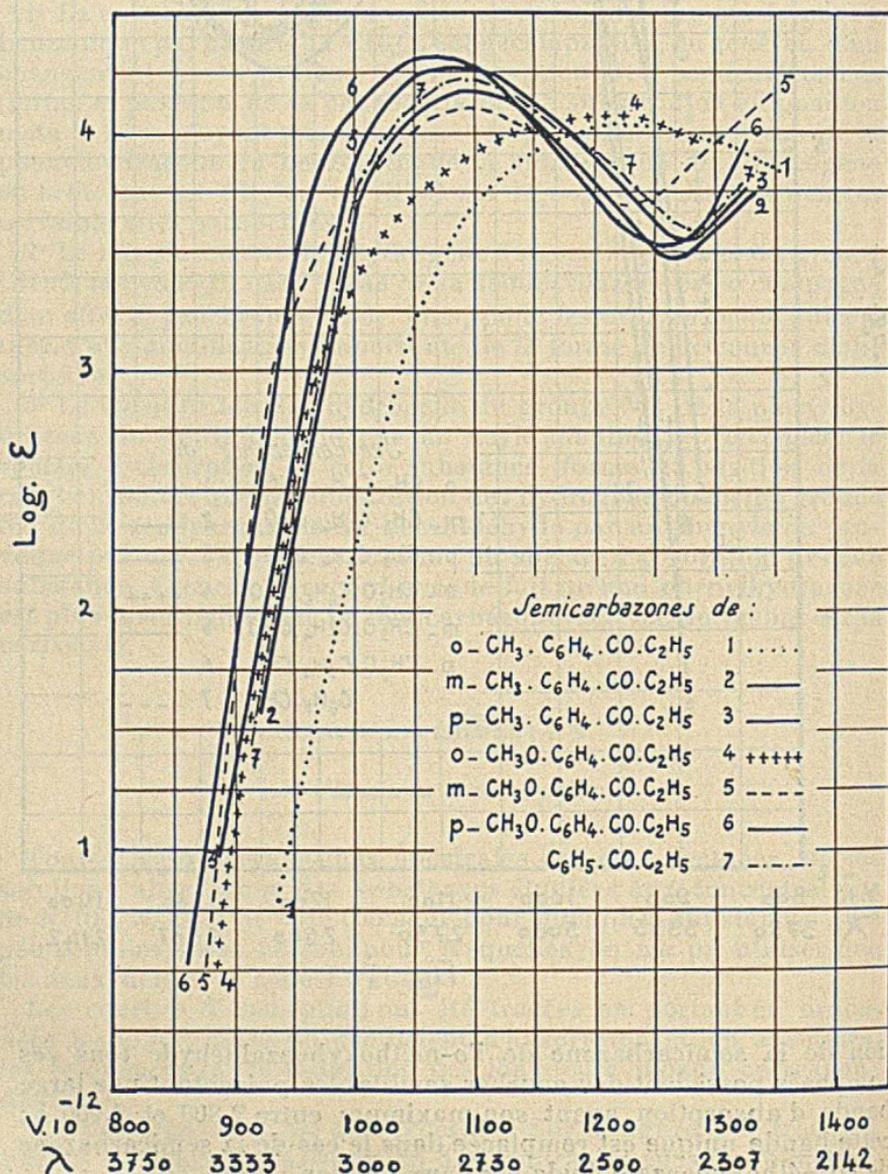


Fig. II.

(courbe 6) et de la propiophénone (courbe 7). La comparaison des courbes d'absorption de ces semicarbazones montre que: 1° tous ces composés possèdent des courbes semblables entre elles et semblables aux courbes des semicarbazones des aldéhydes précédents, les semicarbazones de l'*o*-méthylpropiophénone et de l'*o*-méthoxypropiophénone présentant un élargissement très important de la bande d'absorption la plus proche du visible. 2° Le remplacement d'un hydrogène en position ortho sur le noyau de la semicarbazone par un CH_3 ou un CH_3O se traduit, contrairement à ce qui a été observé pour les semicarbazones des aldéhydes correspondants, par un effet hypsochrome plus grand pour le CH_3 que pour le CH_3O .

3° *Phénylhydrazones des aldéhydes.* — Sur la figure III se trouvent tracées les courbes des phénylhydrazones de l'*o*-méthylbenzaldéhyde

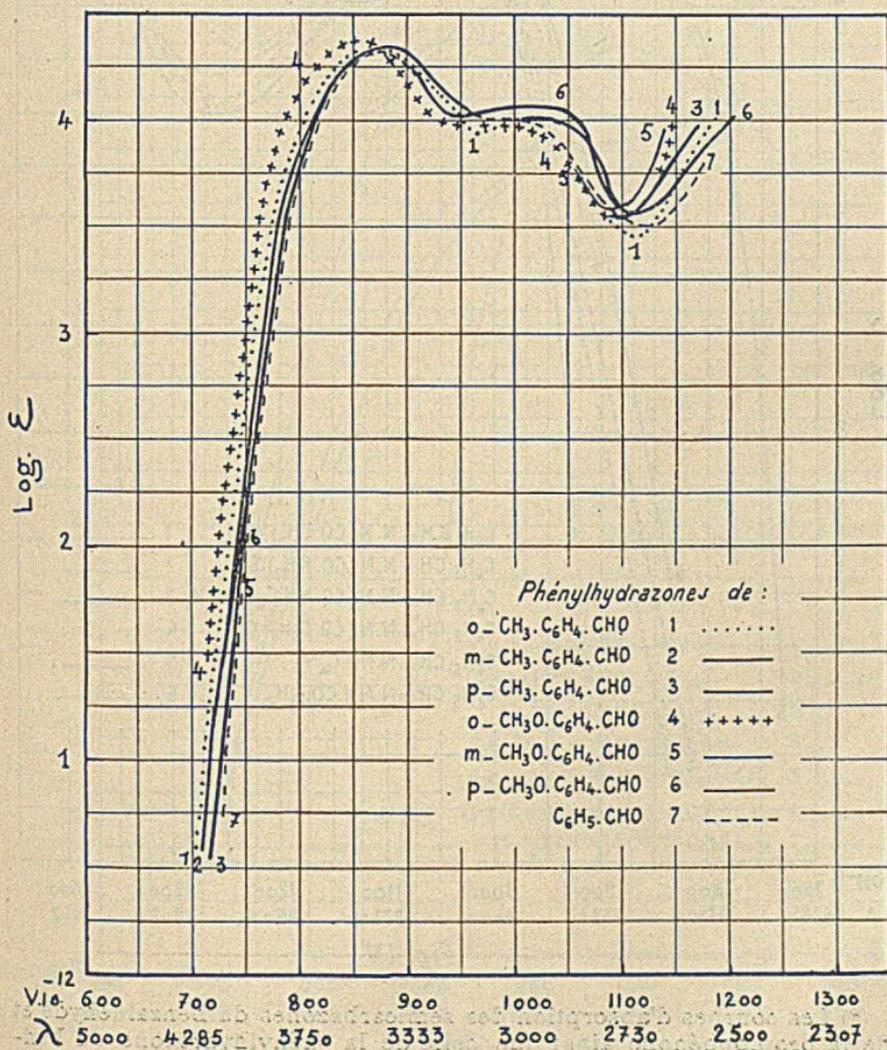


Fig. III

(courbe 1), du *m*-méthylbenzaldéhyde (courbe 2), du *p*-méthylbenzaldéhyde (courbe 3), de l'*o*-méthoxybenzaldéhyde (courbe 4), du *m*-méthoxybenzaldéhyde (courbe 5), du *p*-méthoxybenzaldéhyde (courbe 6). De la comparaison de ces courbes d'absorption entre elles ainsi qu'avec celle de la phénylhydrazone du benzaldéhyde (fig. III, courbe 7) (*), on peut constater que, dans le cas où la substitution se fait en ortho, l'effet bathochrome produit par le groupe CH_3O est plus important que celui qui est produit par le groupe CH_3 .

4° *Acylphénylhydrazones du benzaldéhyde.* — Sur la figure IV

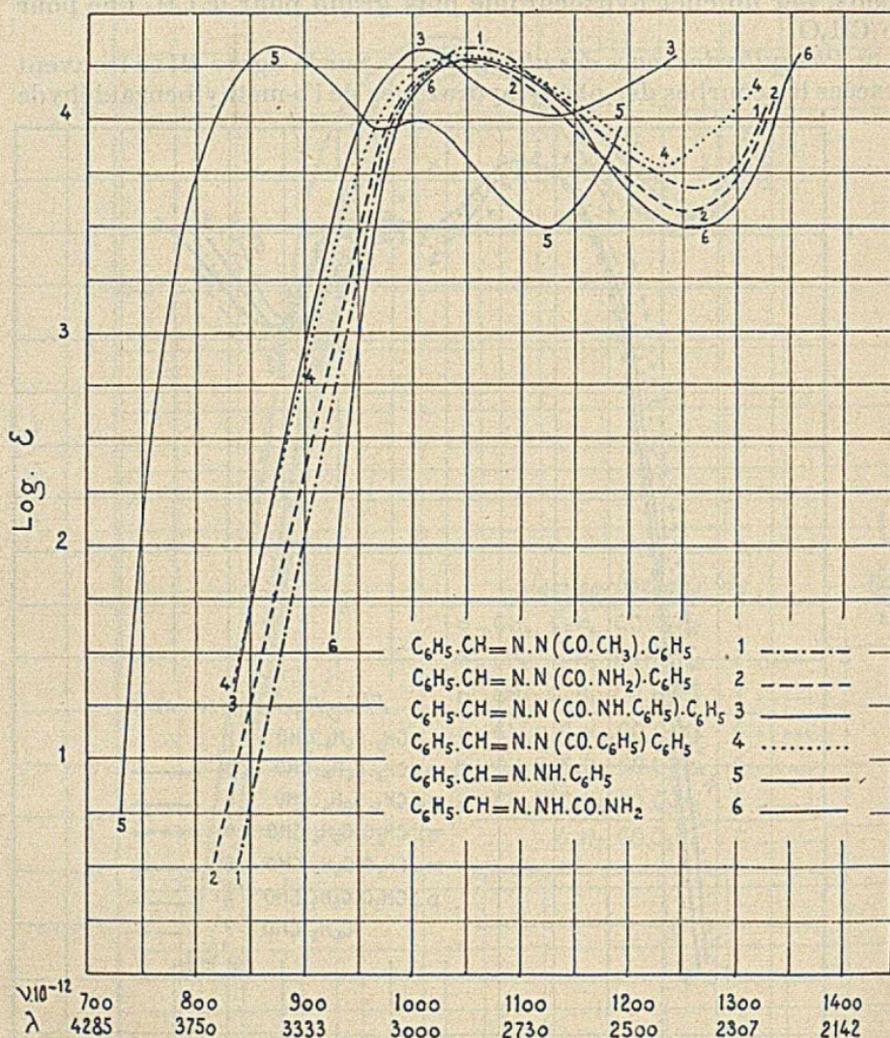


Fig. IV

(*) Les courbes d'absorption des semicarbazones du benzaldéhyde et de la propiophénone ainsi que celle de la phénylhydrazone du benzaldéhyde ont été empruntées à M^{me} Ramart-Lucas et à ses collaborateurs.

sont représentées les courbes de l'acétylphénylhydrazone du benzaldéhyde (courbe 1), de la carbamylphénylhydrazone du benzaldéhyde (courbe 2), de la phénylcarbamylphénylhydrazone du benzaldéhyde (courbe 3), de la benzoylphénylhydrazone du benzaldéhyde (courbe 4), de la phénylhydrazone du benzaldéhyde (courbe 5) et de la semicarbazone du benzaldéhyde (courbe 6).

On constate que les acétyl-, carbamyl- et benzoyl-phénylhydrazones du benzaldéhyde présentent une absorption voisine de celle de la semicarbazone du benzaldéhyde et différente (forme et position des bandes) de la phénylhydrazone du benzaldéhyde.

La comparaison des spectres d'absorption de la β -benzhydryl- α -benzoyl-phénylhydrazine (fig. V, courbe 2) et de la β -benzoylphénylhydrazine (fig. V, courbe 3) (*) montre que ces deux composés

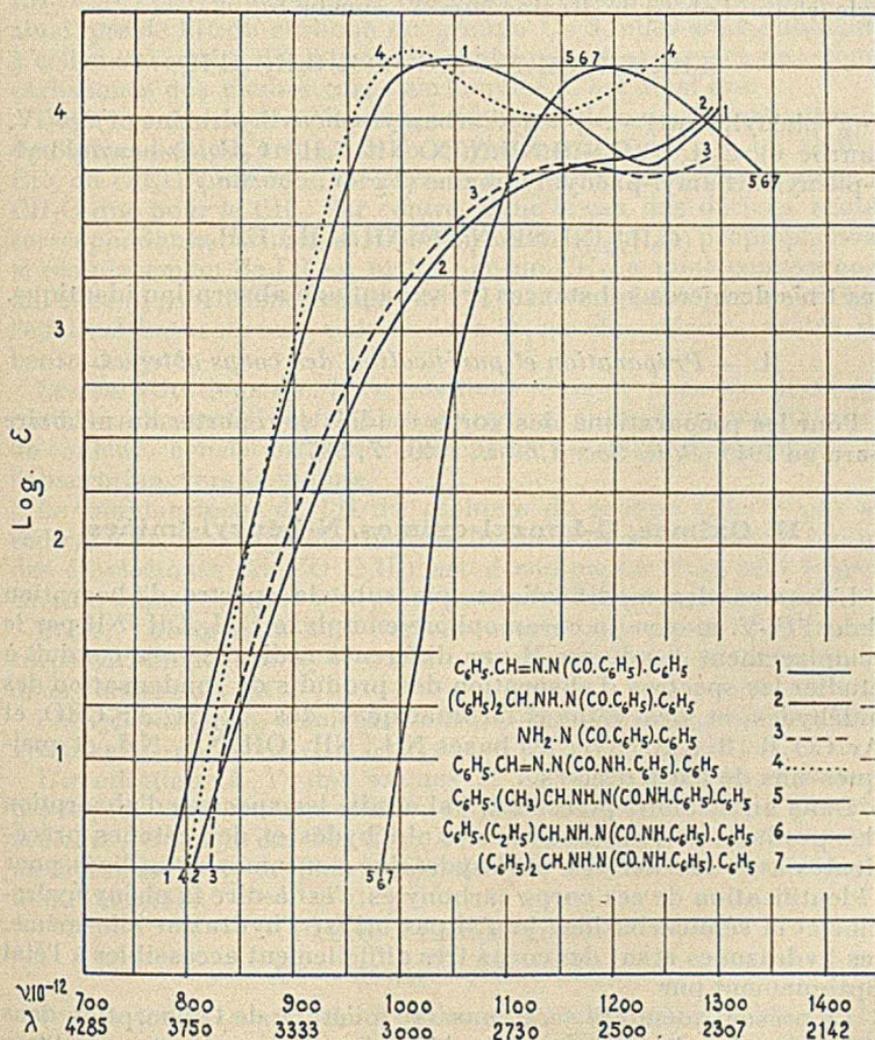
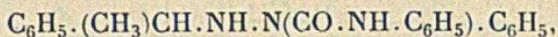


Fig. V

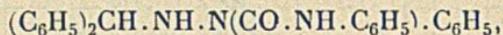
(*) Cette courbe a été empruntée à D. Biquard et P. Grammaticakis (5).

possèdent une absorption sensiblement identique en accord avec ce qui a été observé dans des cas analogues (5). Mais si l'on compare ces courbes avec celle de la benzoylphénylhydrazine du benzaldéhyde (*fig. V*, courbe 1), on observe une différence profonde en ce qui concerne la forme et la position de ces courbes. Ceci traduit la disparition du chromophore complexe $C_6H_5 \cdot CH=NH$ quand on passe de la benzoylphénylhydrazine du benzaldéhyde à la β -benzhydryl- α -benzoyl-phénylhydrazine.

Un phénomène analogue s'observe si l'on compare la courbe d'absorption de la phénylcarbamyl-phénylhydrazine du benzaldéhyde (*fig. V*, courbe 4) avec les courbes des substances dérivant de cette dernière par saturation de la double liaison du groupe $C=N$; par exemple avec les courbes des β -(α' -phényléthyl)- α -phénylcarbamyl-phénylhydrazine (*fig. V*, courbe 5),



β -(α' -phénylpropyl)- α -phénylcarbamyl-phénylhydrazine (*fig. V*, courbe 6), $C_6H_5 \cdot (C_2H_5)CH \cdot NH \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$, β -benzhydryl- α -phénylcarbamyl-phénylhydrazine (*fig. V*, courbe 7),



ces trois dernières substances présentant une absorption identique.

II. — Préparation et purification des corps obtenus.

Pour les préparations des corps étudiés se reporter au mémoire paru en 1940 (*Bull. Soc. Chim.*, 1940, 7, 537).

II. Oximes, O-benzyl-oximes, N-benzyl-imines.

L'examen des modifications que subit le spectre d'absorption dans l'U.-V. moyen du chromophore complexe $C_6H_5 \cdot CH=NH$ par le remplacement des divers H par différents radicaux, m'a conduit à étudier les spectres d'absorption des produits de condensation des aldéhydes et des cétones aromatiques des types $Ar \cdot CHO$ et $Ar \cdot CO \cdot R$ ($R=C_2H_5$) avec les bases NH_3 , $NH_2 \cdot OH$, $NH_2 \cdot NH_2$ et quelques-uns de leurs dérivés.

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

Le présent mémoire sera consacré à l'étude de l'absorption dans l'U. V. moyen des oximes des aldéhydes et des cétones employés

(5) M^{lle} D. BIQUARD et P. GRAMMATICAKIS, *Bull. Soc. Chim. France*, 1939, 6, 1599.

dans l'étude précédente ainsi que des dérivés O-benzylés de ces oximes et des imines benzylées de quelques arylaldéhydes. De plus j'ai étudié les effets d'irradiation U. V. de toutes ces oximes et de leurs dérivés.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

A. — Mesures d'absorption.

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

(1) M^{me} RAMART-LUCAS et HOCH, *Bull. Soc. Chim. France*, 1938, 5, 998.

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

1. Spectres d'absorption des aldoximes.

(Ar.CH=N.OH)

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

La figure 1 contient les courbes d'absorption des oximes de

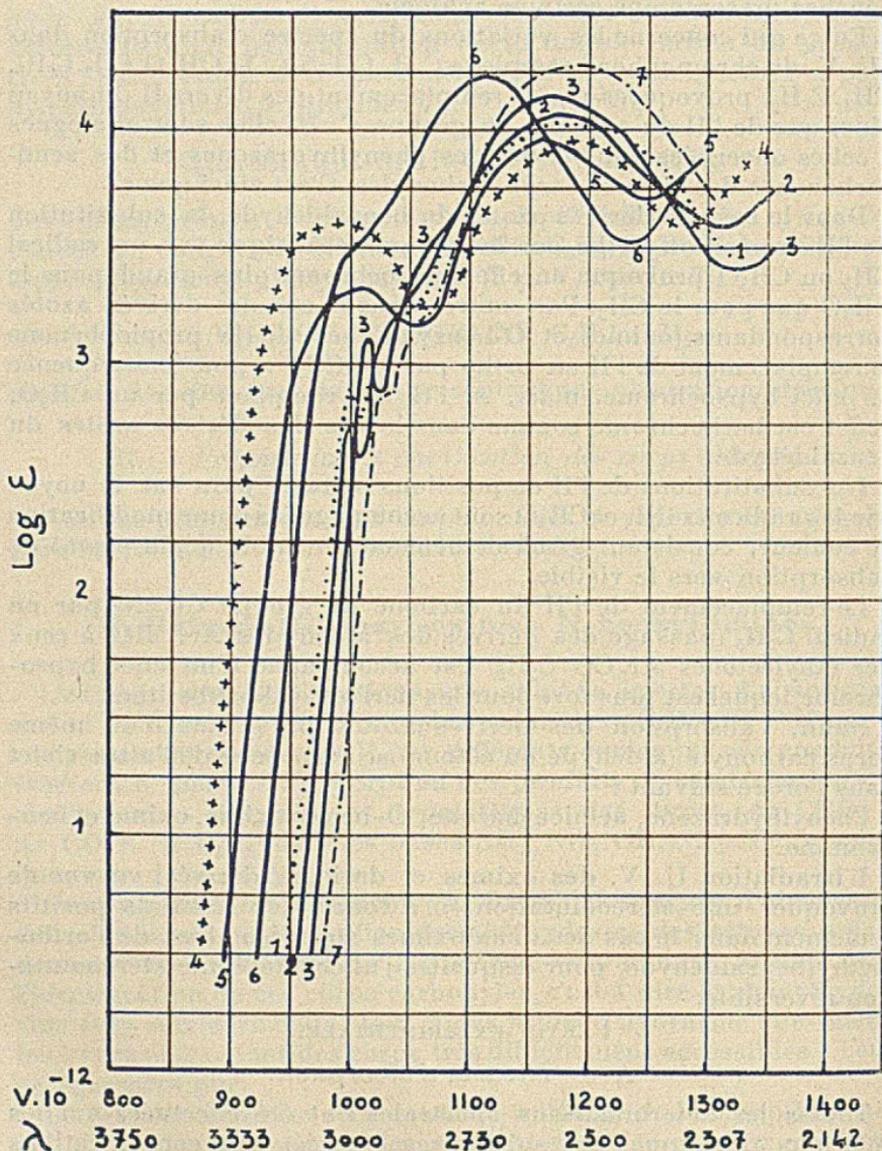


Fig. 1

l'*o*-méthylbenzaldéhyde (courbe 1), du *m*-méthylbenzaldéhyde (courbe 2), du *p*-méthylbenzaldéhyde (courbe 3) et du benzaldéhyde (courbe 7) (*).

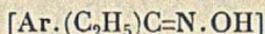
Si l'on examine ces courbes, on constate que l'introduction d'un groupe CH_3 sur le noyau benzénique provoque un faible déplacement de l'absorption vers le visible sans que la forme des bandes subisse de changement appréciable, ce qui est l'effet normal d'une telle substitution (2). Les courbes d'absorption de ces oximes se déplacent vers l'ultra-violet et dans l'ordre :

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

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

La substitution d'un groupe CH_3O à un H du noyau provoque également un effet bathochrome, mais plus important que dans le cas du groupe CH_3 . De plus, la forme des bandes du dérivé paraméthoxylé est notablement différente de celle de ses isomères.

II. Spectres d'absorption des cétoximes.



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

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

De façon générale, si l'on compare l'absorption d'une aldoxime à celle de la cétoxime qui en dérive par remplacement d'un radical C_2H_5 à l'H fixé sur le carbone faisant partie du groupe fonctionnel, on observe que la courbe d'absorption de la cétoxime se trouve plus loin du visible que celle de l'aldoxime. Cette variation d'absorption est analogue à celle qui se manifeste dans le cas du styrène et de ses dérivés alcoylés (3).

Sauf en ce qui regarde l'*o*-méthylpropiophénone-oxime (qui existe sous les deux formes stéréoisomères fondant respectivement à 48° et 83°) la substitution sur le noyau d'un H par un groupe CH_3 et CH_3O a comme conséquence un déplacement de l'absorption vers le visible. Cet effet bathochrome est, comme dans la série des aldoximes, plus important pour les dérivés méthoxylés.

(*) Les spectres des oximes et O-benzyl-oximes du benzaldéhyde et de la propiophénone ont été empruntés à M^{me} RAMART-LUCAS et M. HOCH (1).

(2) M^{me} RAMART-LUCAS, *Bull. Soc. Chim. France*, 1936, 3, 732.

(3) M^{me} RAMART-LUCAS, *C. R.*, 1934, 198, 267.

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

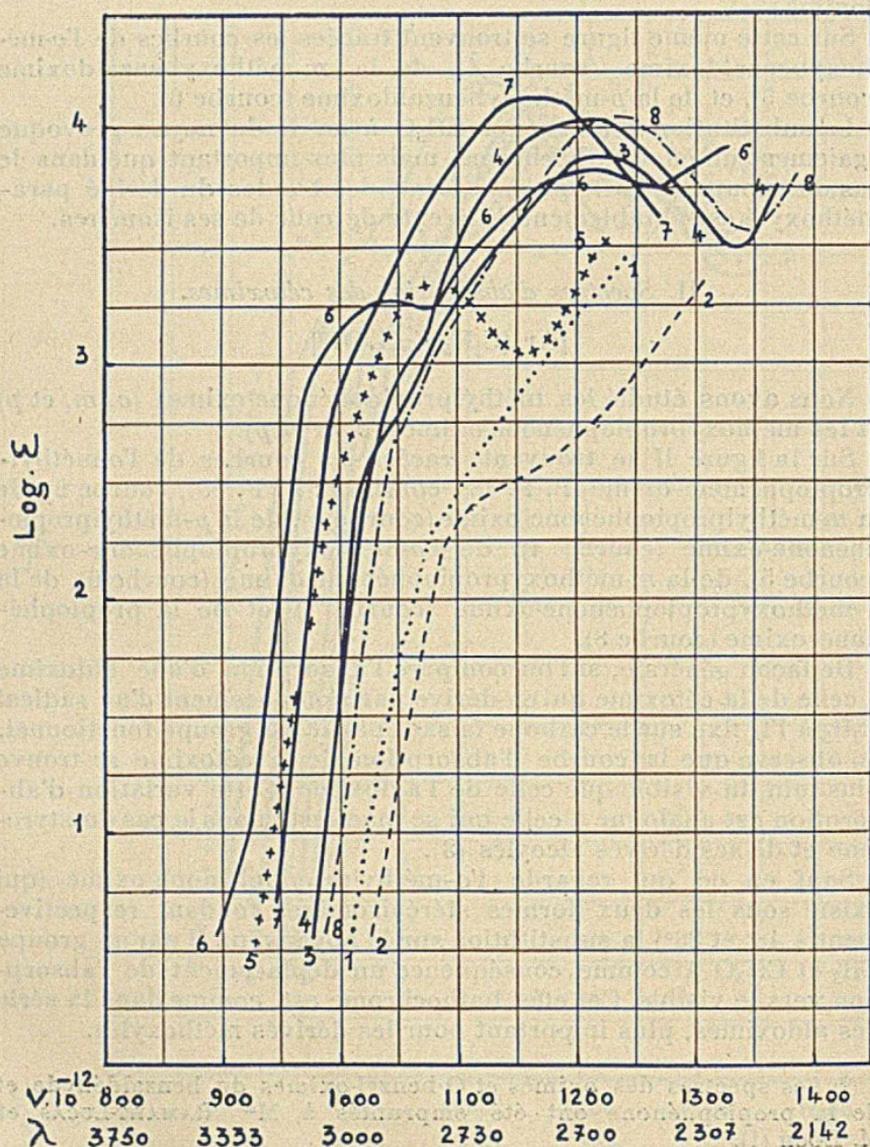


Fig. II

III. Spectres d'absorption des dérivés des oximes.

[Ar. CH=N.O.CH₂.C₆H₅; Ar.(C₂H₅)C=N.O.CH₂.C₆H₅]

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

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

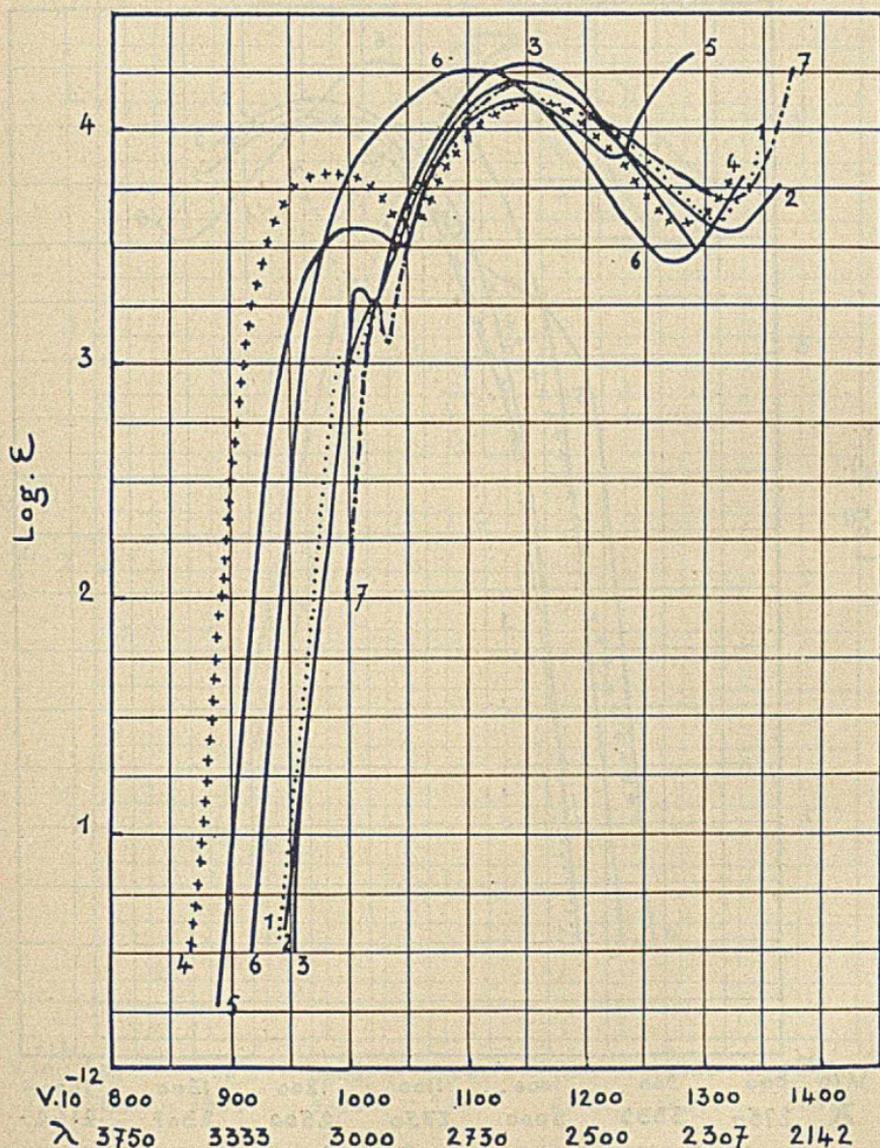


Fig. III

du *p*-méthoxybenzaldéhyde (courbe 6) et du benzaldéhyde (courbe 7).

La figure IV contient les courbes d'absorption des oximes O-benzylées de l'*o*-méthylpropiophénone (courbe 1), de la *m*-méthylpropiophénone (courbe 2), de la *p*-méthylpropiophénone (courbe 3), de l'*o*-méthoxypropiophénone (courbe 4), de la *m*-méthoxypropiophénone (courbe 5), de la *p*-méthoxypropiophénone (courbe 6) et de la propiophénone (courbe 7).

L'étude spectrale de ces dérivés O-benzylés des oximes montre que la substitution de l'H du OH du groupe C=N.OH par le radical benzyle est accompagnée d'un faible déplacement des bandes

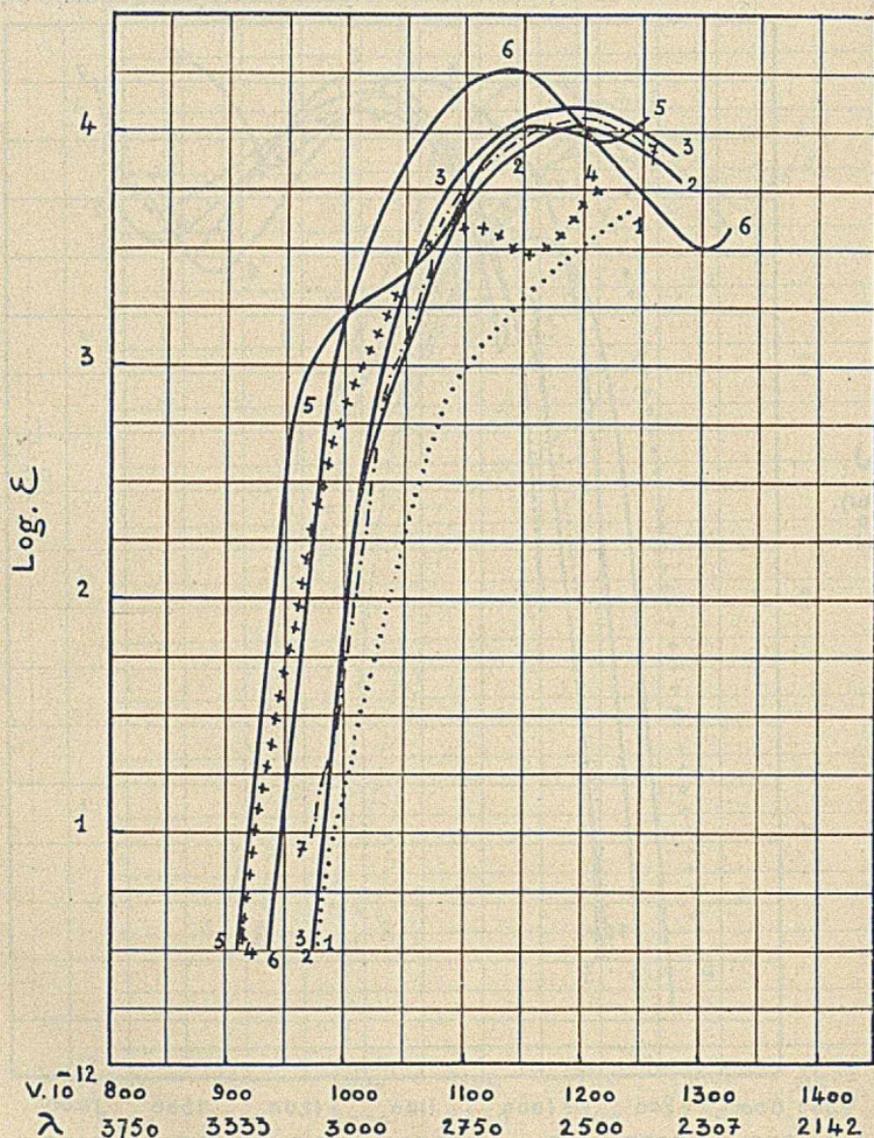


Fig. IV

d'absorption vers le visible et d'une légère augmentation du coefficient d'absorption sans que la forme des courbes d'absorption soit changée.

IV. *Spectres d'absorption des N-Benzyl-arylaldimines.*
(Ar. CH=N. CH₂. C₆H₅)

Afin d'étudier l'influence, au point de vue de l'absorption, de la substitution de l'H lié à l'azote du groupe =C=NH par un OH ou un NH₂, je devais préparer à l'état optiquement pur les imines des corps carbonylés étudiés précédemment. Mais l'obtention de ces

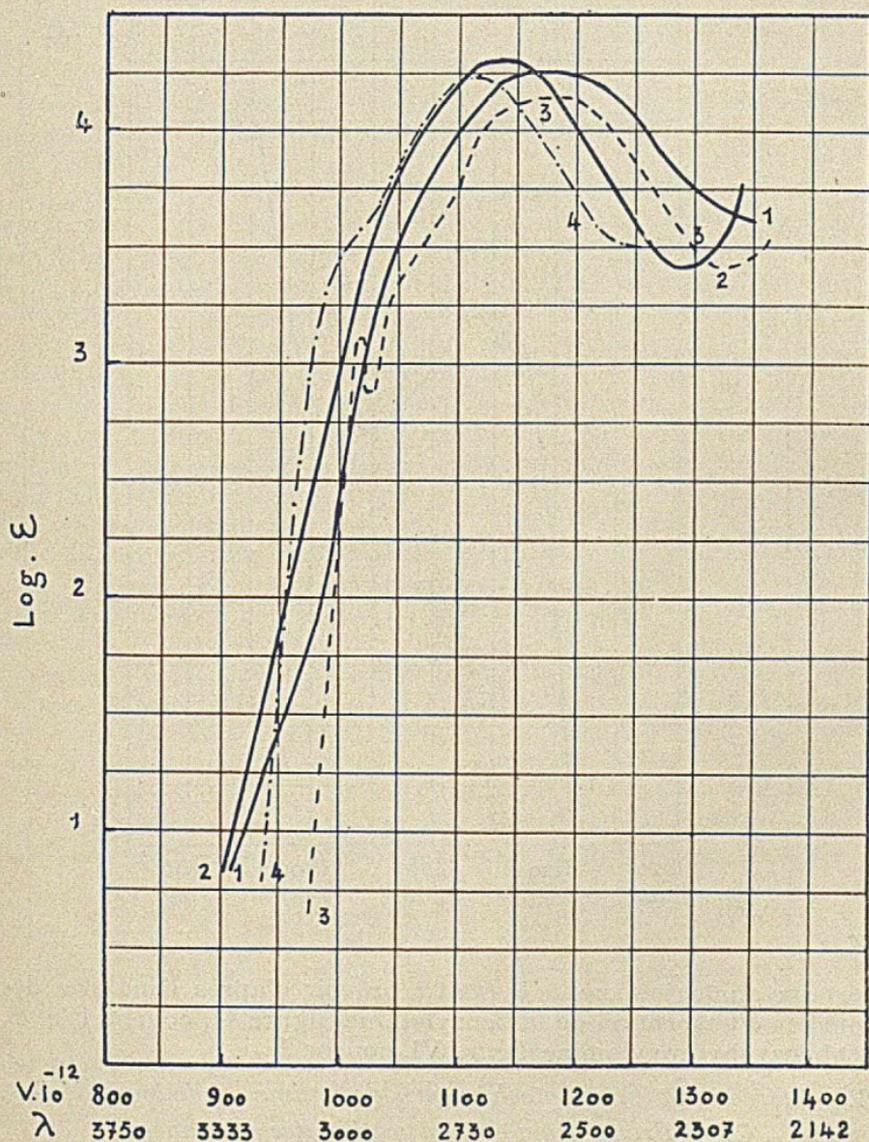


Fig. V

imines à l'état optiquement pur étant difficile, j'ai dû les remplacer par leurs dérivés benzylés plus stables et plus faciles à purifier.

J'ai mesuré l'absorption des N-benzyl-imines du *p*-méthylbenzaldéhyde (figure V, courbe 1) et du *p*-méthoxybenzaldéhyde (figure V, courbe 2). En comparant ces courbes avec celles des oximes du *p*-méthylbenzaldéhyde (figure V, courbe 3) et du *p*-méthoxybenzaldéhyde (figure V, courbe 4), on constate que les oximes et les N-benzyl-imines d'un même aldéhyde absorbent dans la même région spectrale et que la forme de leurs courbes présente une

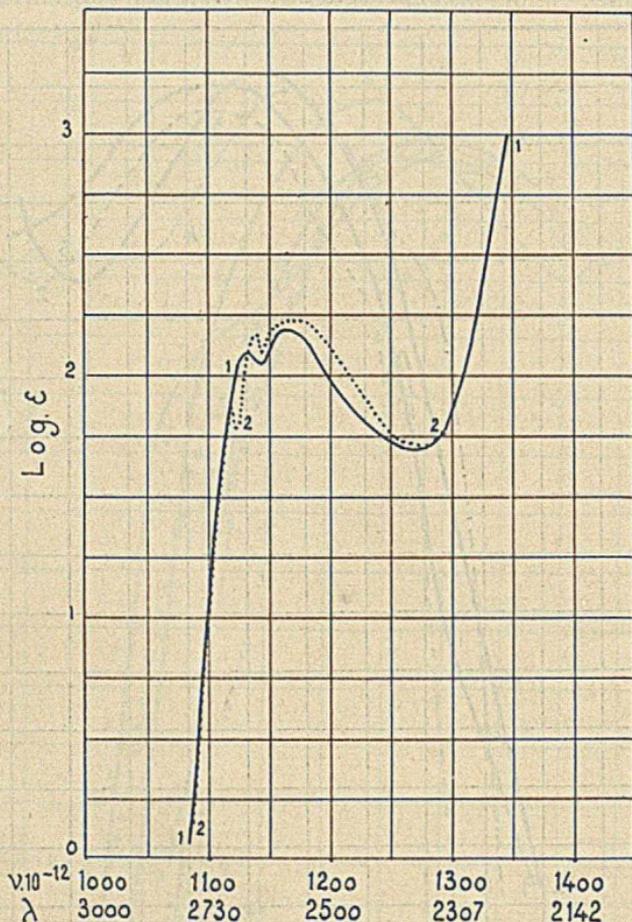


Fig. VI

certain analogie, comme il était à prévoir d'après l'analogie des courbes d'absorption de la benzylamine (figure VI, courbe 1) et de l'O-benzyl-hydroxylamine (figure VI, courbe 2).

B. — *S téréomutations photochimiques des oximes et de leurs dérivés.*

C. — *Préparation et purification des substances.*

Se reporter au Mémoire paru dans ce tome. *Bull. Soc. Chim.*, 1941, 8, 46.

(Laboratoire de Chimie Organique à la Sorbonne.)

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 :

$C_{11}H_{11}O_4N_2$	Calc.	C 73,95	H 5,63	N 8,09	P. M.	519
	Tr.	73,92; 73,58	5,76; 5,45	8,24; 8,33		500

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

Reconnue d'Utilité Publique par Décret du 27 Novembre 1864

Administration et Fonctionnement.

Admissions, réclamations, renseignements, changements d'adresse (2 francs de timbres ou un coupon réponse international) et en général pour tout ce qui concerne l'Administration de la Société, s'adresser au **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 **REDACTEUR 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); 265 francs en tarif n° 1, 290 francs en tarif n° 2 pour les Membres résidant à l'étranger.

Les cotisations sont payables d'avance :

Soit sous forme de chèque barré payable à Paris ou de mandat international ainsi 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 280-23) 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 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^{ie}**, 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

(Parl en sus).

ANNÉES DU BULLETIN	VOLUME DES CONFÉRENCES		VOLUME DU CINQUANTAIRE (1908)			
	Aux membres de la Société	Aux personnes étrangères à la Société	Aux membres de la Société	Aux personnes étrangères à la Société		
Années antérieures à 1934	324 fr.	364 fr.	1893-1900	15,8 fr. 18,2 fr.		
Années 1935 à 1939	390	455	1920-21	38,4 45,5		
Année 1940	330	395	1922	38,4 45,5		
Certaines années ne peuvent être fournies qu'aux acheteurs d'une décade ou d'une collection.			1923	38,4 45,5		
			1924	38,4 45,5		
			1925-26	46,3 54,5		
			1927-28	78 91		
			1929-30-31-32	78 91		
			1933-34-35	78 91		
			1936-37-38	90,4 110		
			Collection complète	376 442		
			TABLES			
			Série I. (1858-1874) ..	chaque série ... ensemble ...	59 fr. 71 fr.	VOLUME DU CINQUANTAIRE (1908) renfermant 40 portraits, en héliogravure, des anciens présidents et secrétaires généraux. 156 fr. 182 fr.
Série II. (1875-1888) ..						
Série III. (1889-1898) ..						
Série IV. (1899-1906) ..						
Série IV. (1907-1916) ..						
Série IV. (1917-1926) ..						
Série IV. (1927-1933) ..	670 750					
Collection complète	1.550	1.765				