

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

---

**MÉMOIRES**

---

Secrétaire général de la Société :

**R. DELABY,**

Faculté de Pharmacie,  
4, Avenue de l'Observatoire, Paris (6<sup>e</sup>)

Rédacteur en chef du Bulletin

**G. CHAMPETIER,**

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

**COMMISSION D'IMPRESSION :**

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

---

*Ce numéro contient*

Procès-verbaux des séances de la Société..... p. 47 à 59  
Mémoires (sommaire au verso)..... p. 60 à 192

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

---

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

## SOMMAIRE DU N° 1-2

Etude expérimentale du mécanisme de la réaction chimique. Conférence faite devant la Société Chimique de France et la Société de Chimie Physique, le 28 Mars 1941, par M. Maurice Letort.....	1
Extrait des procès-verbaux des séances.....	47

### MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

BACKÈS (M.). Recherches sur les aldols : I. Aldolisation par les chlorures d'acides et polymérisation des aldols.....	60
BACKÈS (M.). Recherches sur les aldols : II. Les réactions caractéristiques des aldols.....	69
BADOCHÉ (Marius). Chaleurs de combustion des dérivés nitrés phénoliques.....	86
BERTRAND (Didier). Dosage du vanadium chez les végétaux. I. Recherches spectrographiques.....	121
BERTRAND (Didier). Dosage du vanadium chez les végétaux. II. Emploi de la réaction à l'eau oxygénée.....	125
BERTRAND (Didier). Dosage du vanadium chez les végétaux. III. Emploi du cupferron et méthode de dosage.....	128
BERTRAND (Didier). Sur la diffusion du vanadium dans la terre arable..	133
BOUTARIC (Augustin) et ANGLADE-THÉVENET (M <sup>me</sup> Suzanne). Formation et évolution de suspensions de quelques résines en présence de diverses additions salines.....	154
BUU-HOÏ et CAGNIANT (Paul). Synthèse des nouveaux acides chaulmoogriques $\alpha$ -substitués.....	99
BUU-HOÏ et CAGNIANT (Paul). Synthèse de l'hydrohydnocarpophénone et de l'hydrochaulmoogrophénone.....	104
BUU-HOÏ et CAGNIANT (Paul). Nouvelle synthèse totale de l'acide hydrochaulmoogrique.....	107
CAGNIANT (Paul) et BUU-HOÏ. Odeur et constitution chimique dans la série des $\alpha$ -tétralones substitués.....	111
CAGNIANT (Paul) et BUU-HOÏ. Sur la <i>p</i> -terbutyl- $\alpha$ -hydrindone.....	119
COURTOIS (Jean). Action de l'acide périodique sur l'acide hexosediphosphorique.....	136
DANGOU MAU (A.). L'activité amylolytique de certaines farines, ses conséquences en boulangerie.....	98
DOMANGE (Louis). Dosage du fluor à l'état de fluorure de bismuth.....	96
DUFRAISSE (Charles) et VELLUZ (Léon). L'union labile de l'oxygène au carbone. Influence des méthoxyles et de leurs positions sur l'état de labilité de l'oxygène dans les photooxydes mésodiphénylanthracéniques : un peroxyde spontanément dissociable à froid.....	171
DUFRAISSE (Charles) et VELLUZ (Léon). L'union labile de l'oxygène au carbone. Photooxydes d'anthracènes bisubstitués en 1-4.....	185
FLUCHAIRE et CHAMBRET (F.). Sur l'hydrogénation catalytique du cyanure de benzyle.....	189
LEMAN (A.) et DEREMAUX (Ch.). Oxydation permanganique du $\beta$ -naphтол.	165
MORETTE (André). Sur deux arsénitures de vanadium.....	146
PALFRAY (L.). A propos d'antériorités. Quelques rectifications nécessaires.	188
SABETAY (S.) et TRABAUD (L.). A propos de la vétyvèrene.....	152
WILLEMART (Antoine). Note de laboratoire : Action des organo-lithiens sur l'anthraquinone.....	83



# BULLETIN

DE LA

# SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE FRANCE

P. 334/42 | T

## ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DU MÉCANISME DE LA RÉACTION CHIMIQUE

Conférence faite devant la Société Chimique de France  
et la Société de Chimie Physique, le 28 Mars 1941,

par

**M. Maurice LETORT,**

Maitre de Conférences à la Faculté des Sciences de Caen.

### INTRODUCTION.

L'étude expérimentale du mécanisme de la réaction chimique est un problème très vaste qui reste très diffus. Aussi, dans le cadre de cette conférence, devrais-je me contenter d'en donner une vue panoramique rapide, quitte à étudier plus en détail, à titre d'exemple précis, quelques cas particuliers. Je voudrais du moins ne pas être trop incomplet. J'ai déjà eu l'occasion d'exposer cette question (1), mais je voudrais le faire aujourd'hui d'une façon nouvelle en insistant sur le côté expérimental du problème et en groupant les conclusions comme les résultats les plus récents indiquent de le faire.

L'aspect général du problème s'est considérablement modifié en quelques années et spécialement depuis 1930. La cinétique chimique est restée longtemps à chercher une conception théorique valable des phénomènes. Actuellement, la situation s'est complètement retournée. Les théoriciens, qui ont entrepris l'étude du phénomène de choc intermoléculaire par les méthodes de la mécanique quantique, sont largement en avance sur les expérimentateurs. S'il leur reste beaucoup à faire, la besogne est encore beaucoup plus considérable pour les expérimentateurs, la nature ne s'embarrassant

évidemment pas des simplifications que les théoriciens sont encore forcés d'admettre pour terminer leurs calculs.

La vitalité de la cinétique chimique s'est d'ailleurs accrue de cette situation. Ce qui frappe de prime abord dans ce domaine, c'est en effet, l'abondance des publications. Pour fixer les idées je donnerai quelques chiffres. De janvier 1936 à juillet 1940, on peut relever dans la littérature 480 notes ou mémoires qui mériteraient la lecture, uniquement pour le domaine des réactions en phase gazeuse, abstraction faite donc des nombreux travaux sur les réactions en solution ou sur les réactions exclusivement hétérogènes. A 2 ou 3 0/0 près, tous ces travaux sont d'ailleurs d'origine étrangère : anglaise ou américaine, russe et allemande,

Une seconde remarque s'impose : c'est la *localisation des recherches*. Là encore quelques chiffres. Pour le domaine plus restreint des réactions de décomposition thermique et photochimique en phase gazeuse d'un corps organique pur, pour la même période, on trouve à peu près 180 publications concernant une soixantaine de corps différents. Mais parmi ces publications, 120 environ sont réservées à l'étude de 8 corps seulement, soit par ordre d'importance : l'aldéhyde acétique (32 publications), l'éthane (22 publications), l'acétone (13 publications), l'azométhane (11 publications), l'oxyde d'éthylène (7 publications), enfin le méthane et les éthers oxyde diméthylrique et diéthylrique. On a donc abandonné ce qu'on pourrait appeler l'orientation « horizontale » des recherches où l'on s'est donné beaucoup de mal (en vain d'ailleurs) (\*) pour trouver des règles simples d'analogie en étudiant sommairement un grand nombre de réactions, au profit d'une orientation « verticale » où la même réaction est étudiée en détail et dans des laboratoires différents. Il faut s'en féliciter, car la cinétique est déjà suffisamment encombrée de résultats sommaires, généralement peu sûrs, pour qu'il soit utile d'en ajouter d'autres. Dans un domaine où les expériences sont particulièrement délicates et difficilement reproductibles, c'est la répétition des mêmes mesures et leur contrôle par des chercheurs différents qui, seuls, peuvent permettre de distinguer les phénomènes importants et suffisamment définis.

Un troisième caractère qu'il faut noter — d'ailleurs étroitement lié au précédent — c'est l'abondance des polémiques entre les différents chercheurs et — autre aspect du même fait — le nombre des réunions scientifiques (2) ayant eu pour sujet le mécanisme de la réaction chimique dans ces dernières années. Dans l'état actuel des choses, chaque réaction pourrait faire l'objet d'une monographie et certaines, la réaction du gaz tonnant par exemple, donneraient matière à de gros ouvrages. En effet, en plus d'une expérimentation délicate, il n'y a pas d'exemple, sauf pour les réactions simples qui sont exceptionnelles, qu'un « schéma cinétique » offre une solution unique au problème du mécanisme d'une réaction.

(\*) La comparaison entre les mécanismes des réactions de synthèse des trois hydracides HI (réaction bimoléculaire) HBr (réaction à chaînes courtes) et HCl (réaction à chaînes longues) est un exemple particulièrement instructif à ce sujet.



C'est cette incertitude même qui nous engage à préciser sans cesse nos mesures et à varier nos conditions d'expérience. De proche en proche, les conclusions de ces travaux, dont aucune n'est absolue, peuvent ainsi atteindre une grande probabilité qui, devenant considérable, équivaut à une certitude scientifique.

## 2. — LA MÉTHODE.

La méthode expérimentale est donc laborieuse.

Elle est analogue dans son esprit à celle qui a permis de démêler les processus radioactifs naturels et d'établir les stades de désintégration dans les trois familles maintenant bien connues du Radium, de l'Actinium et du Thorium.

L'analogie ne va d'ailleurs pas très loin, elle n'existe que dans l'esprit des méthodes. Théoriquement, la différence fondamentale entre la réaction chimique et la désintégration radioactive tient à ce que l'atome radioactif est spontanément activé; au contraire, la molécule chimique est normalement inerte, elle reçoit son activation de l'extérieur. Du point de vue expérimental, la différence est également profonde. On ne dispose pas pour suivre le mécanisme d'une réaction de ce précieux outil, universel et sûr, qu'est le compteur Geiger-Müller. Il faudra s'adresser à des multiples données, indirectes, dont aucune n'est universelle et dont la mesure est rarement précise.

Parmi ces données, il faut sans doute compter la mesure et l'analyse des radiations émises ou absorbées. J'en dirai quelques mots tout à l'heure, mais ce genre d'études aussi intéressant qu'il soit, n'est pas usuel. Les deux facteurs les plus importants restent *la concentration et la température*, dont l'influence a été mise nettement en évidence pour la première fois par Wilhelmy (1850) dans ses recherches sur la vitesse d'inversion du saccharose.

## 3. — INFLUENCE DES CONCENTRATIONS.

Il faut distinguer ici entre l'influence bien connue des concentrations *relatives* (dans le cas d'un mélange) et l'influence des concentrations *absolues*.

Cette deuxième donnée a pris beaucoup d'importance depuis que Lindemann (1922) puis Hinshelwood, ont créé la notion de processus quasi-monomoléculaire [cf. la conférence de M. Petit]. Actuellement, les expériences se font depuis les très faibles pressions (quelques centièmes mm Hg) jusqu'à de très fortes pressions. Je signale les expériences de Hunter (3) au laboratoire d'Hinshelwood qui a étudié la décomposition thermique de  $N_2O$  jusqu'à 40 atmosphères et les recherches de Steacie et Solomon (4) qui, pour soumettre au contrôle de l'expérience la théorie fine (Kassel) du processus quasi-monomoléculaire, ont poussé jusqu'à 200 atm. leurs expériences sur la vitesse de pyrolyse du diéthyléther.

L'influence des concentrations relatives nous mène directement à la notion d'« *ordre* » d'une réaction à laquelle il faut s'arrêter un

peu car cette notion, qu'on doit à Van t'Hoff, s'est notablement modifiée et ne correspond plus au sens qu'on s'est habitué à lui donner.

La pensée de Van t'Hoff a d'ailleurs été déformée par la plupart de ses compilateurs qui, pour simplifier, semblent affirmer et poser en loi ce qui n'était qu'une tentative pour l'auteur. En lisant les célèbres et magnifiques « Etudes de dynamique chimique » (1884) on voit en effet que Van t'Hoff, s'attaquant à un problème tout neuf et déjà complexe, cherche tout d'abord à faire de l'ordre dans l'abondance des faits. Pour cela, il propose une classification. Il considère comme « normales », au sens d'ailleurs très vague de ce qualificatif, les réactions qui, ayant une équation stoechiométrique :  $nA + mB \dots = \dots$ , obéissent pour leur vitesse à la loi :

$$v = - \frac{d(A)}{dt} = k \cdot (A)^n \cdot (B)^m \dots$$

Ceci permet de distinguer pour les réactions « normales » :

- 1° Les réactions monomoléculaires ou du premier ordre, pour lesquels  $n + m \dots = 1$ . (Ce ne peut être que le cas des décompositions, isomérisations ou polymérisations d'une substance pure) ;
- 2° Les réactions bimoléculaires ou d'ordre 2, où  $n + m \dots = 2$  ;
- 3° Les réactions trimoléculaires ou d'ordre 3, où  $n + m \dots = 3$ , etc., etc.

Cette notion d'ordre n'est d'ailleurs pas associée pour Van t'Hoff à la notion de mécanisme. En effet, Van t'Hoff pressent clairement que le phénomène de réaction chimique dépend essentiellement des collisions intermoléculaires. Le nombre des chocs étant proportionnel, pour une température donnée, aux concentrations des produits réagissants, on pouvait donc concevoir pour les réactions d'ordre 2 le mécanisme très simple  $A + B \rightarrow \dots$ . Mais il restait à expliquer les réactions d'ordre 1 et d'ordres supérieurs à 2. Pour ces dernières, Van t'Hoff répugne à l'idée de choc trimoléculaire qu'il considère comme très peu probable.

Van t'Hoff ne dissimule pas d'autre part que sa « règle » est posée *a priori*. Il se contente de la justifier — et non de la démontrer — en se fondant sur la loi d'action des masses et sur des considérations d'analogie entre la vitesse des réactions chimiques et la vitesse de certains processus physiques, tels que la vaporisation et la dissolution.

Mais cet essai de classification ne mène pas très loin. L'expérience montre en effet que les réactions qui obéissent à la règle de Van t'Hoff sont exceptionnelles.

Il reste cependant que beaucoup de réactions obéissent à une loi expérimentale du type :

$$v = - \frac{d(A)}{dt} = k \cdot (A)^p (B)^q \dots$$

mais où les coefficients  $p, q \dots$  sont différents des coefficients  $n, m$ , des équations stoechiométriques. Il n'y a d'ailleurs aucune



raison pour que l'équation stoechiométrique, fait analytique exprimant un rapport de masses, détermine la vitesse d'une réaction. Aussi, comme Tolmann (1927) (5) puis Kassel (1932) (6) l'ont proposé, est-on d'accord actuellement pour appeler *par définition* « ordre d'une réaction » la somme des exposants  $p + q \dots$  et pour distinguer très nettement cet ordre, fait d'expérience, grandeur mesurée, de la *molécularité* c'est-à-dire du nombre de molécules impliquées réellement dans le processus réactionnel. Cette molécularité désignant un mécanisme est nécessairement le résultat d'une interprétation des phénomènes observés, c'est-à-dire le résultat d'un ensemble d'hypothèses. Et si actuellement on connaît bien, grâce à l'expérience, l'ordre de nombreuses réactions, il est rare qu'on en connaisse avec certitude la molécularité. La confusion entre « ordre » et « molécularité » est d'autant moins admissible maintenant que les réactions monomoléculaires dans la théorie de Lindemann peuvent être d'ordre 1 ou 2 suivant la concentration considérée.

Cette définition moderne de l'ordre d'une réaction indique suffisamment que cette valeur puisse être entière ou *fractionnaire*. Par exemple la conversion du parahydrogène en orthohydrogène (7) est d'ordre  $3/2$ ; de même la décomposition thermique de l'acétaldéhyde (8) et, comme on l'a montré récemment, la pyrolyse du dioxane (9) et du néopentane  $(\text{CH}_3)_4\text{C}$  (10). L'ordre peut être nul, c'est-à-dire que la vitesse peut être indépendante des concentrations; c'est d'ailleurs le signe d'une réaction exclusivement hétérogène. Enfin, certaines réactions n'obéissent pas à une équation formelle du type de l'équation de Van t'Hoff; on dit dans ce cas, que la réaction « n'admet pas d'ordre ».

Mais cette définition nouvelle de l'ordre d'une réaction nécessite de reconsidérer les méthodes qui servent à déterminer cette grandeur à partir de courbes expérimentales  $c = f(t)$  donnant la composition du milieu réagissant  $c$  en fonction du temps  $t$ .

Ces méthodes sont classiques. On les doit à Van t'Hoff (11). La *méthode par intégration* est la plus répandue bien que Van t'Hoff la considère comme la moins bonne.

Soit, pour un corps pur;

$$V = - \frac{dc}{dt} = k \cdot c^n$$

l'intégration donne :

$$k = \frac{1}{(n-1)t} \left[ \frac{1}{c^{n-1}} - \frac{1}{c_0^{n-1}} \right]$$

et dans le cas particulier où  $n=1$  :

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c}$$

$c$  étant la concentration à l'instant  $t$  et  $c_0$  la concentration initiale.

La méthode classique consiste à chercher par tâtonnements quelle valeur entière de  $n$  il faut adopter pour que les différents couples de valeur  $t$  et  $c$  données par l'expérience laissent constante l'une

des expressions précédentes où l'on fera successivement  $n = 1, 2, 3$ , etc...

Pour procéder plus rapidement, on se contente souvent d'estimer l'ordre d'après certaines « durées de réactions » correspondant à des fractions simples de la réaction totale. Les formules précédentes donnent pour la durée de la demi réaction par exemple :

$$\begin{array}{rcccc} \text{pour} & \dots & n = 1 & n = 2 & n = 3 \\ t_{50} = & \dots & \frac{1}{k} \ln 2 & \frac{1}{k c_0} & \frac{3}{2 k c_0^2} \end{array}$$

Ce sont les critères bien connus suivant lesquels pour une série d'expériences à même température, la durée de demi réaction est indépendante de la concentration initiale pour l'ordre 1, inversement proportionnelle à  $c_0$  pour l'ordre 2, ou inversement proportionnelle à  $c_0^2$  pour l'ordre 3. D'une manière générale, on calcule facilement la relation :

$$t_x = \frac{1}{k c_0^{n-1}} \left[ \frac{\left( \frac{100}{x} \right)^{n-1} - 1}{n-1} \right]$$

$x$  étant la fraction accomplie de la réaction complète et on peut calculer toute une série de durées de réaction  $t_{25}$  ou  $t_{1/4}$ ,  $t_{33}$  ou  $t_{1/3}$ ,  $t_{66}$  ou  $t_{2/3}$ , etc... ou de rapports de durées de réaction, par exemple :  $t_{50}/t_{25} = 2,41, 3,00$  ou  $3,86$  suivant que  $n$  est égal à 1, 2 ou 3, etc.

Ces méthodes « par intégration » se prêtent à toute une série de variantes plus ou moins heureuses que j'ai eu l'occasion d'examiner en détail (12). Elles sont encore très utilisées et il faut le regretter car elles ont un grave défaut. Elles sous-entendent en effet, que l'ordre est nécessairement entier, ce qui mène à beaucoup d'erreurs. Il serait évidemment facile de les adapter au cas général où l'ordre peut avoir une valeur quelconque, mais elles y perdraient leur principal intérêt c'est-à-dire leur simplicité et leur rapidité d'application.

La méthode différentielle de Van t'Hoff est beaucoup plus générale et surtout beaucoup plus *directe*. Soit comme précédemment :

$$v = - \frac{dc}{dt} = k \cdot c^n$$

d'où on calcule bien facilement :

$$\frac{v_1}{v_2} = \left( \frac{c_1}{c_2} \right)^n$$

$v_1$  et  $c_1$  correspondant à un instant  $t_1$ ,  $v_2$  et  $c_2$  correspondant à un instant  $t_2$ , Van t'Hoff conseille de calculer directement l'ordre de réaction grâce à l'expression :

$$n = \frac{\log v_1 - \log v_2}{\log c_1 - \log c_2}$$



D'une manière plus générale on a l'expression :  $\log v = n \log c + c^{te}$  et il me paraît prudent de tracer cette courbe pour un grand nombre de valeurs, par exemple de 5 en 5 0/0 de la réaction totale du début au point final de celle-ci. Ce procédé a de nombreux avantages (12) :

1° Si la réaction admet un ordre, la courbe est une droite dont la pente est précisément égale à l'ordre, qui se trouve ainsi déterminé directement qu'il soit entier ou fractionnaire ;

2° Toute anomalie éventuelle dans le cours de la réaction se remarque immédiatement ;

3° La vitesse initiale, donnée essentielle, est immédiatement déterminable par extrapolation d'une droite alors que, sur la courbe expérimentale (donnant la composition du milieu en fonction du temps), cette extrapolation est toujours aléatoire ;

4° On détermine donc facilement les deux données fondamentales  $v_0$  et  $n$  qui, avec  $c_0$ , décrivent *complètement* l'expérience considérée. Ceci est particulièrement avantageux. En effet, il est impossible, dans une publication, de donner tous les résultats des mesures. On devra se contenter de résumer chaque expérience par quelques chiffres. Or, donner quelques rapports de « durées de réaction » ne signifie pas grand chose ; c'est choisir *a priori*, quelques chiffres parmi beaucoup d'autres et les résultats expérimentaux seront souvent inutilisables pour tout autre que l'auteur des mesures qui a la précaution de conserver ses courbes. Au contraire, il est toujours possible de reconstruire entièrement une courbe si on connaît  $c_0$ ,  $v_0$  et  $n$ .

Ce procédé très simple est donc beaucoup plus sûr que les procédés dérivés de la méthode par intégration. Malheureusement, il est d'une application longue. Il est en effet nécessaire pour déterminer les vitesses  $v$  de tracer les tangentes à la courbe expérimentale. Ce procédé graphique n'a pas d'autre part la réputation d'être très précis. En fait, sur une courbe dessinée avec soin et à une échelle convenable, ce procédé reste plus précis que les procédés usuels. J'en donnerai deux exemples [cf. (12)] :

1° Sur une même courbe expérimentale  $c = f(t)$ , quatre déterminations graphiques différentes de l'ordre donnent :

$\bar{n} = 1.90 \quad 1.86 \quad 1.92 \quad 1.95$  soit en moyenne  $1.90 \pm 0.05$ . J'admettrai par mesure de sécurité  $n = 1.90 \pm 0.1$  ;

2° Sur deux courbes expérimentales d'allures très voisines, examinons comment la différence se marque pour le procédé d'intégration et pour le procédé que je préconise de détermination directe de l'ordre. La première méthode, grâce à l'équation :

$$k = \frac{1}{t} \left[ \frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right] \text{ (soit } n = 2) \text{ donne } k = 5,604 \cdot 10^{-5} \pm 2.5 \text{ 0/0 pour une}$$

courbe et  $k = 5,633 \pm 10^{-5} \pm 1.3 \text{ 0/0}$  pour l'autre. Le procédé direct donne  $n = 1.80 \pm 0.1$  et  $n = 2.1 \pm 0.1$ .

Mais l'équation  $\log v = n \log c + c^{te}$  se prête à une autre possibilité. Si au lieu de considérer une seule expérience on considère une série d'expériences faites à la même température, on peut écrire :

$$\log v_x = n \log c_x + \text{constante}$$

$x$  étant un taux de décomposition quelconque. Or, il peut fort bien arriver que l'ordre  $n$  donné par chacune des courbes  $c = f(t)$  ne soit pas le même que l'ordre donné par l'équation précédente pour l'ensemble des expériences faites à la même température. On est donc amené à compléter la définition de Tolman et Kassel en définissant *deux ordres pour une même réaction* (12) :

1° L'ordre  $n$  que j'ai proposé d'appeler « ordre en fonction du temps » ;

2° L'ordre  $n'$  qu'on pourrait appeler « ordre en fonction des concentrations ».

En fait, j'attache plus d'importance à l'ordre donné par l'équation  $\log v_x = n \log c_x + \text{constante}$ , quand on y introduit les données initiales  $c_0$  et  $v_0$ . En effet, ces données sont les seules qui correspondent à un milieu pur et parfaitement connu; dès que les produits initiaux ont commencé de réagir, des produits de réaction apparaissent qui peuvent compliquer, soit chimiquement, soit physiquement, le mécanisme fondamental. Aussi ai-je proposé de considérer, à côté de l'ordre  $n$  en fonction du temps, l'ordre  $n_0$  que j'appellerai *ordre en fonction des données initiales* ou, pour être plus concis, *ordre vrai* (\*).

Ces considérations élémentaires se révèlent comme très utiles dans la pratique, Elles m'ont permis de débrouiller le problème de l'ordre de la décomposition thermique de l'acétaldéhyde (8) et de montrer qu'en fait tous les résultats expérimentaux d'origine différente qu'on possède sur cette question sont remarquablement d'accord, alors que Hinshelwood et ses collaborateurs (13) (14) et Kassel (15) qui avaient antérieurement étudié cette question, croyaient à des divergences notables (cf. § 11).

#### 4. — INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE.

Le second facteur important et très généralement étudié est la température. De l'influence de la température sur la vitesse de la réaction on déduira une grandeur essentielle : l'*énergie d'activation*  $E$ . Mais pour calculer cette énergie, il nous faut disposer d'une équation reliant  $E$  et la température  $T$ .

L'équation la plus simple est celle d'Arrhénius qui est bien connue :

$$\ln K = B - \frac{E}{RT}$$

(\*) En proposant ce nom, j'ai cherché à prévenir le chimiste que l'ordre en fonction du temps, qui est le seul qu'on considère généralement, est une donnée moins directe que celui qui correspond exclusivement au milieu initial. Ce terme peut prêter à discussion. Pour le chimiste qui s'intéresse à la réaction globale, les réactions des produits formés pendant l'évolution du milieu peuvent avoir autant d'importance que les processus initiaux. Il est évident d'autre part qu'au point de vue de la cinétique, il est utile de distinguer les réactions initiales des processus accessoires.



ln désignant un logarithme népérien, K étant la constante de vitesse, B une constante qu'on appelle souvent « constante d'action » et R la constante universelle des gaz soit 1,986 quand E est exprimé en cal. g. En portant lnK en fonction de  $\frac{1}{T}$  on doit obtenir une droite, dont la pente est égale à E.

Cette équation est très souvent vérifiée, du moins en première approximation. Il arrive cependant qu'elle ne le soit pas du tout. Nous verrons que c'est l'indice d'une réaction en chaînes longues et nous verrons comment on peut interpréter ce phénomène (cf. § 12B).

Cependant, l'équation d'Arrhénius est *empirique*. On ne peut pas considérer comme une démonstration le raisonnement qui assimile la molécule activée à une forme tautomère de la molécule initiale en équilibre avec celle-ci. Pour les théories modernes, la molécule active ne se différencie de la molécule normale que par son énergie interne. Pour soumettre au calcul cette hypothèse actuellement fort vraisemblable, on est tenu de faire de nouvelles hypothèses de détail sur le processus d'activation.

D'une manière générale, on parvient à une équation théorique de la forme :

$$\ln K = \text{constante} + N \ln T - \frac{E}{RT}$$

le coefficient numérique N dépendant des hypothèses admises.

La forme particulière la plus simple de cette équation générale est celle qu'on pourrait appeler l'équation d'Arrhénius-Hinshelwood où  $N=1/2$ . Calculée par Hinshelwood (16) elle ne se distingue de l'équation primitive d'Arrhénius que par le terme  $1/2 \ln T$  qui, pour des températures inférieures à 1000° K, varie trop peu pour que la relation  $\ln K = f\left(\frac{1}{T}\right)$  s'écarte sensiblement de la variation linéaire.

Hinshelwood a montré qu'on parvient à cette équation, en admettant l'une ou l'autre des hypothèses suivantes :

a) Sera efficace tout choc tel que la vitesse relative des deux molécules suivant la ligne des centres correspond à une énergie cinétique supérieure à un seuil d'énergie E.

b) Sera efficace tout choc pour lequel une énergie supérieure à E sera localisée sur un seul degré de liberté (\*).

c) Sera efficace tout choc pour lequel une énergie supérieure à E sera répartie sur plusieurs oscillateurs, l'énergie minima nécessaire à chacun d'eux pour qu'il y ait réaction étant bien définie.

(\*) On sait que le nombre total de « degrés de liberté » d'un système est défini comme le nombre de variables indépendantes permettant de définir complètement ce système au sens de la mécanique classique. L'énergie de translation dans une direction ne fait intervenir qu'un seul « terme carré ». Pour un vibreur, chaque degré de liberté fait intervenir deux termes carrés, l'un correspondant à l'énergie cinétique de vibration, l'autre à l'énergie potentielle de vibration.

Mais beaucoup d'autres hypothèses sont possibles et il semble bien que les conditions précédentes soient arbitraires. Kassel (6) a traité le problème d'une façon beaucoup plus générale en admettant les conditions simultanées suivantes :

a) sera inefficace tout choc pour lequel l'énergie  $\epsilon$  distribuée d'une façon quelconque entre  $F$  degrés de liberté sera inférieure à un certain seuil  $E$ .

b) pour les chocs d'énergie  $\epsilon > E$ , la réaction sera seulement probable et d'autant plus probable que la différence  $(\epsilon - E)$  sera plus grande. Kassel montre d'ailleurs que la forme exacte de la variation de la probabilité de réaction en fonction de  $(\epsilon - E)$  n'a pas beaucoup d'importance.

Ces hypothèses qui, à priori, paraissent les plus vraisemblables mènent à une valeur notable du coefficient  $N$ . En principe donc, pour déterminer  $E$  il faudra porter  $(\ln k - N \ln T)$  en fonction de  $\frac{1}{T}$  en cherchant par tâtonnements la valeur qu'il faut attribuer à  $N$  pour qu'on obtienne une droite (dont la pente donnera  $E$ ). L'équation de Kassel, qu'on peut écrire sous la forme :

$$E = R \frac{(\ln k - \ln k') - N (\ln T - \ln T')}{\frac{1}{T'} - \frac{1}{T}}$$

montre donc que la courbe  $E = f\left(\frac{1}{T}\right)$ , n'est pas rigoureusement une droite mais qu'elle possède une légère courbure. Ainsi, pour la décomposition thermique de HI étudiée très précisément par Bodenstein, puis d'autres auteurs, entre 280° et 510°C, Kassel (6) a pu calculer

$$N = 16 \text{ et } E = 43.7 \text{ Kcal.}$$

alors que l'application brutale de l'équation empirique d'Arrhénius donne une valeur de l'énergie d'activation variant de 41 à 48 Kcal., suivant la zone de température considérée.

Mais il est rare, dans la pratique, que l'application de cette seconde approximation de l'équation d'Arrhénius soit possible. Ou bien les résultats sont trop peu précis pour qu'on puisse distinguer une courbe très aplatie d'une droite, ou bien, et c'est le cas le plus fréquent, la zone de température explorée est trop restreinte. Celle-ci dépasse rarement 100° car il arrive souvent qu'il n'est pas possible d'explorer commodément une zone plus étendue, le coefficient thermique (\*) de la réaction étant tel que l'intervalle de température est étroit au delà duquel la réaction progresse trop lentement ou trop vite pour être mesurable.

Ainsi donc, on doit se contenter généralement de déterminer une

(\*) On appelle « coefficient thermique » d'une réaction, le rapport entre les constantes de vitesse déterminées pour deux températures  $T$  et  $T + 10^\circ \text{C}$ . On le représente par  $Q_{10}$ . Il est généralement de l'ordre de 2.



énergie apparente  $E'$  laquelle, comme le montre l'exemple précédent, peut différer de quelques Kcal de l'énergie réelle  $E$ .

Pour en finir avec cette question, je signalerai que la détermination de l'énergie d'activation semble se compliquer du fait de résultats récents de l'école d'Hinshelwood d'après lesquels  $E$  varierait avec la concentration étudiée. Ce phénomène, s'il se confirme, parait difficile à expliquer. J'aurai l'occasion de revenir sur ce nouveau problème en parlant de la décomposition thermique de l'acétaldéhyde.

A côté de ces deux facteurs (concentration et température), qui restent les plus importants, toute une série d'autres mesures ou d'autres phénomènes peuvent nous aider à analyser le mécanisme d'une réaction. J'en distinguerai cinq catégories, cette classification ayant surtout pour but la clarté de l'exposé car, en fait, ces différents modes d'étude interfèrent fréquemment entre eux. J'examinerai donc :

- 1) l'analyse qualitative et quantitative des *produits finaux* de la réaction,
- 2) les études ayant pour but de rechercher les *produits intermédiaires* éventuels de la réaction,
- 3) les études portant sur la vitesse de réaction en présence des *produits systématiquement ajoutés*,
- 4) l'étude de l'*influence des radiations* sur les réactions,
- 5) l'analyse des *radiations émises* par le milieu réagissant.

## 5. — ÉTUDE DES PRODUITS FINAUX DE LA RÉACTION.

Je n'insisterai pas sur ce point dont l'intérêt est évident et bien connu. Je me contenterai de signaler l'avantage qu'il y aurait à augmenter la précision de nos méthodes en ce qui concerne l'analyse des gaz, soit spectroscopiquement, soit par tout autre moyen. Nous verrons que la détermination de traces de substances dans les produits finaux apporterait de très précieux renseignements sur le mécanisme de nombreuses réactions. On est en effet actuellement amené à admettre pour de nombreuses réactions l'existence de certains processus dits « de rupture » n'intervenant que très rarement (donc ne donnant naissance qu'à des traces chimiquement indosables de produits finaux) mais dont l'influence est capitale sur le mécanisme tout entier.

## 6. — ÉTUDE DES PRODUITS INTERMÉDIAIRES.

On sait quel effort a été fait dans ce sens par les chimistes et combien de techniques ingénieuses ont été employées, toutes dérivant d'ailleurs du procédé bien connu du tube « chaud-froid » de Henri Sainte-Claire Deville. Le principe de ces méthodes est

d'immobiliser le milieu en voie d'évolution par une « trempe » brutale. Ce procédé reste indirect cependant et, d'autre part, il ne permettra de déceler que des individus chimiques déjà suffisamment stables et en quantités sensibles. Certains de ces produits intermédiaires particulièrement instables et, de ce fait même, dont le rôle est capital, échapperont à cette méthode.

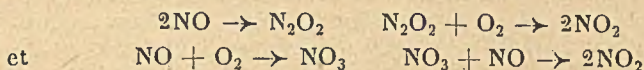
Je signalerai, à titre d'exemple, à propos de tout cet ensemble de travaux, l'œuvre considérable de Bone (17) et de ses élèves à Londres qui, continuateurs de Dixon, de 1900 à l'heure actuelle, se sont attachés à l'étude des produits intermédiaires dans la combustion des hydrocarbures. Je signalerai aussi les innombrables travaux suscités surtout aux Etats Unis d'Amérique par l'industrie du cracking qui ont fourni récemment à Egloff la matière d'un gros livre (1937). Tous ces travaux ne sont malheureusement pas toujours utilisables pour l'étude du mécanisme des réactions. Beaucoup de chimistes en effet, se fondant exclusivement sur cette recherche des produits intermédiaires et négligeant l'étude des facteurs physiques, se sont attachés à déterminer ce que Bone (16) a appelé la « marche » d'une réaction par opposition à son « mécanisme » au sens moderne du terme. C'est ainsi qu'on ne sait généralement pas dans beaucoup de ces travaux si la réaction se fait en phase homogène ou à la surface des récipients, ni quelles sont exactement les conditions de concentration et de température. Cette distinction entre la « marche » et le « mécanisme » d'une réaction paraît d'ailleurs vaine; la nature des produits intermédiaires et leurs modes de formation sont inséparables du mécanisme. La preuve en est que la « théorie de l'hydroxylation » proposée par Bone en 1927 pour expliquer l'oxydation des hydrocarbures se heurte, du point de vue cinétique, à des objections insurmontables. C'est Norrish (18) qui a été le premier à donner en 1935 l'interprétation cinétique des résultats expérimentaux de Bone dans le cas de la combustion du méthane (cf. § 12). Un peu plus tard, Ubbelohde (19) proposait un mécanisme général pour la combustion de tous les hydrocarbures, ce mécanisme rendant compte à la fois de la formation des peroxydes révélés par l'étude des produits intermédiaires et des caractéristiques cinétiques de ces réactions.

Les spectres, et tout spécialement les *spectres d'absorption*, fournissent une seconde méthode très précieuse à l'étude des produits intermédiaires. Cette méthode a le grand avantage de ne pas déformer l'objet qu'elle observe, du moins lorsqu'on évite d'employer des sources émettant dans l'ultra-violet lointain, région du spectre qui compliquerait la réaction thermique étudiée d'une réaction photochimique. Malheureusement, cette méthode n'est pas générale soit que les substances étudiées n'absorbent pas dans le visible ou le proche ultra-violet comme c'est généralement le cas pour les carbures d'hydrogène par exemple, soit que le spectre soit trop complexe, pour qu'on puisse s'en servir à la caractérisation de corps nouveaux.

La méthode spectroscopique a été largement utilisée. Je citerai quelques exemples. Soit la découverte du radical ou plus exac-



tement de la molécule instable (\*) de monoxyde de soufre SO dans la dissociation de SO<sub>2</sub>, molécule décelée spectroscopiquement par Victor Henri et Wolff (20) en 1929 et isolée en quantité notable à basse température par Schenck en 1933 (21). Je signalerai aussi un travail récent de J. Weiss (cf. 23) qui fournit des arguments directs en faveur de l'existence du groupement très éphémère HO<sub>2</sub> que les recherches de cinétique chimique ont mené à supposer à diverses reprises dans la combustion de l'hydrogène où il jouerait un rôle essentiel. C'est par spectroscopie également que Bodenstein (24) a pu faire un choix entre les deux schémas cinétiques :



qui, cinétiquement, rendent compte l'un et l'autre de la combustion de l'oxyde d'azote. Il se trouve que NO<sub>3</sub> a un spectre d'absorption très net qui fait défaut dans le spectre du mélange réagissant NO + O<sub>2</sub>. C'est un argument important en faveur du premier schéma.

A propos des produits intermédiaires des réactions, un progrès considérable a été fait récemment depuis que les *radicaux libres* nous sont devenus expérimentalement accessibles et maniables (22) (27). Je résumerai très brièvement cette importante question.

Les chimistes avec beaucoup de prudence ont longtemps manifesté une certaine répugnance à l'idée d'admettre qu'un atome ou un radical, nécessairement extrêmement actifs, puisse exister réellement. La découverte des composés stables du carbone trivalent par Gomberg (1900) ne contredisait pas directement cette idée. Il semble bien que ce soit les célèbres expériences de Langmuir (1912-1914) sur l'hydrogène atomique qui aient le plus contribué à modifier cette opinion. Depuis cette époque, les spectroscopistes ont confirmé l'existence, extrêmement brève mais réelle, de toute une série d'atomes et aussi de radicaux libres. En effet, les principes théoriques de la spectroscopie permettent de remonter de l'analyse d'un spectre de bandes à la constitution des corps qui en sont responsables, du moins, dans l'état actuel de la spectroscopie théorique, quand ceux-ci contiennent au maximum quatre atomes. On a pu ainsi affirmer l'existence des radicaux ; OH, CH, NH, NH<sub>2</sub>, etc. . .

Grâce aux expériences de Paneth et Hofeditz (1929) (25) un nouveau pas était franchi : les radicaux devenaient maniables. Je rappelle l'expérience désormais classique de Paneth et Hofeditz. Un courant gazeux très dilué de Ph(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> traverse un tube de verre à l'abri de toute contamination par l'oxygène atmosphérique. En

(\*) La question a été discutée par Cordes et Schenck (21) de savoir si SO doit être considéré comme un radical ou comme une molécule normale. Cette discussion est intéressante car elle montre bien que la définition du « radical libre » n'est pas immédiate. Concernant cette définition, on pourra consulter les rapports de Lowry, Sugden, Steiner, Belchetz, etc. . . au Meeting of the Faraday Society de 1933 (22).

chauffant le tube en un point, la pyrolyse du produit organo-métallique dépose un « miroir » de plomb disposé en anneau sur la paroi interne. En chauffant un autre point de tube à quelques centimètres en amont du premier miroir, on obtient un second dépôt de plomb mais — et c'est là l'intérêt de cette expérience — on observe la dissolution en quelques minutes du premier miroir, quoique le gaz soit froid à cet endroit. Il semble bien qu'il n'y ait qu'une seule interprétation possible de ce phénomène. Les radicaux  $C_2H_5$  libérés par la pyrolyse du plomb-tétraéthyl subsistent à l'état libre assez longtemps pour venir dissoudre le miroir à une distance qui peut attendre 10 à 15 cm en aval de leur point de naissance.

Ces expériences ont été reprises par différents auteurs et tout spécialement par F. O. Rice (26) (27) qui avec ses nombreux collaborateurs, de 1931 à 1936, en a tiré un grand parti, soit en mesurant la durée de vie du radical  $CH_3$  (qui est de l'ordre de  $1/1000$  de seconde), soit en faisant la preuve que toute une série de molécules organiques se décomposent thermiquement en donnant naissance à des radicaux libres, soit en déterminant par une méthode ingénieuse l'énergie d'activation de l'acte primaire de différentes réactions complexes (cf. § 11).

Cependant, cette méthode nécessite de chauffer les produits étudiés à haute température ( $800^{\circ}$ - $1000^{\circ}C$ ) et Kassel en 1932 a formulé des réserves, en faisant remarquer que ces températures sont nettement supérieures à celles où l'on doit se placer généralement ( $400^{\circ}$  à  $600^{\circ}C$ ) pour pouvoir mesurer la vitesse de décomposition des produits organiques.

Une autre méthode analogue à celle de Paneth, mais moins commode et moins générale, a permis dès 1933 de réfuter cette objection. Horn, Polanyi et Style (28) utilisent un courant très dilué de  $CH_3Cl$  qui pénètre dans une atmosphère également très diluée de Na; la réaction  $CH_3Cl + Na \rightarrow NaCl + CH_3$  se fait, et le radical  $CH_3$  entraîné par le gaz inerte déclenche à quelques centimètres de son point de naissance la réaction de synthèse du gaz  $HCl$  à partir du mélange  $H_2 + Cl_2$ .

Enfin plus récemment (1935), Patat et Sacchse (29) ont mis au point une nouvelle méthode qui non seulement permet de décélérer les radicaux libres aux environs de  $500^{\circ}$  mais permet également d'en estimer la concentration. En 1930, L. Farkas, Geib, Harteck et Sacchse ont étudié (7) en détail la réaction de conversion du parahydrogène et orthohydrogène. On sait que ces deux variétés de l'isotope 1 de l'hydrogène diffèrent seulement par l'orientation relative des « spins » nucléaires qui sont parallèles pour l'orthohydrogène et antiparallèles pour le parahydrogène. La conversion d'une variété dans l'autre est « interdite » par les règles de sélection de la mécanique quantique : elle ne se fera que grâce à l'intervention d'un champ extérieur qui, à l'échelle moléculaire, sera celui de l'atome d'hydrogène. Le mécanisme de la conversion est donc  $H + H_2 \text{ para} \rightarrow H + H_2 \text{ ortho}$ . La vitesse de cette réaction se mesure commodément, grâce à la méthode de Bonhoeffer et Harteck, par mesure de la conductivité thermique du mélange. On peut déduire de cette vitesse la concentration en atomes d'hydrogène. Patat et



Sacchse ont exploité cette réaction pour déceler les radicaux  $\text{CH}_3$  et en déterminer la concentration approximative. En effet, les radicaux  $\text{CH}_3$  au contact de  $\text{H}_2$  réagissent et donnent  $\text{CH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}$ ; de la concentration en atomes H on peut donc déduire la concentration du radical méthyl.

La méthode des miroirs elle-même se prête d'ailleurs à un perfectionnement proposé par Leighton et Mortensen (64) qui en augmente beaucoup la sensibilité. C'est ainsi que Burton, Ricci et Davis (1940) (30) font passer un courant gazeux dilué d'acétaldéhyde sur un miroir de Radium D (radioplomb de longue période). En aval du point de dissolution du miroir, le tube est chauffé et des traces chimiquement indécélables de plomb entraîné se déposent. Il est facile de dissoudre ce dépôt dans l'acide nitrique et d'en mesurer l'activité. Burton, Ricci et Davis ont fait ainsi la preuve qu'à  $500^\circ$  (température à laquelle l'acétaldéhyde se décompose lentement) le milieu réagissant contient des quantités sensibles de  $\text{CH}_3$ . La plus basse température pour laquelle cette démonstration avait été faite par F. O. Rice était de  $750^\circ\text{C}$ .

Je signalerai enfin que l'étude des radicaux est sans doute accessible par d'autres méthodes. Fraser a projeté d'y appliquer la méthode des rayons moléculaires de O. Stern, Conrad emploie la méthode du spectrographe de masse. Mais ces méthodes sont manifestement beaucoup moins simples que les méthodes précédentes.

Les résultats de toutes ces études sur les radicaux libres sont très abondants. Il faudrait les soumettre à une discussion très serrée car on a affirmé un peu hâtivement l'existence de toute une série de radicaux, existence qui, pour beaucoup d'eux, reste très discutable. Il semble bien qu'on ait tendance actuellement à se montrer plus prudent. Toutefois, dans la liste déjà longue des radicaux prétendument décelés, certains paraissent absolument sûrs comme  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  (Paneth, F.-O. Rice) (26) (27) et  $\text{CH}_2$  (Belchetz) (31) (32).

#### 6. — ÉTUDE DE LA RÉACTION EN PRÉSENCE DE PRODUITS SYSTÉMATIQUEMENT AJOUTÉS AU MILIEU RÉACTIONNEL.

Je dis bien « produits systématiquement ajoutés », car il faudra toujours se méfier d'*impuretés* insidieusement présentes dont l'influence peut être capitale. Ce phénomène est fréquent et on le connaît depuis longtemps. A l'époque de Van t'Hoff, à la suite des travaux classiques de Dixon et de Baker sur l'influence des traces d'humidité sur la vitesse de certaines réactions (combustion de  $\text{CO}$ , dissociation de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  en phase gazeuse, action de  $\text{H}_2\text{S}$  sur les sels des métaux lourds, etc...), on a même développé la théorie qualitative dite de la « catalyse généralisée » d'après laquelle seules réagiraient les molécules entrant en contact avec un produit toujours présent à l'état des traces dans le milieu réagissant. On expliquait ainsi l'énorme différence entre le nombre de chocs et la vitesse des réactions. En fait, cette influence des traces, spécialement des traces d'humidité, n'est pas un phénomène général et Bodenstein (33) a montré qu'il n'y a que quelques réactions (la

combustion de CO par exemple) qui sont inhibées par une dessiccation poussée. Si cette théorie de la catalyse généralisée n'est donc plus retenue, il n'en est pas moins vrai qu'il faudra toujours s'assurer de l'influence des impuretés inévitables. Beaucoup de travaux sont sans intérêt pour lesquels on n'a pas pris ce soin. L'influence peut être considérable. C'est ainsi que j'ai observé qu'il suffit de  $\frac{1}{100.000}$  d'oxygène dans l'acétaldéhyde pour doubler la vitesse de la décomposition thermique de cette molécule et lui donner une allure tout à fait différente de son allure normale (34).

Mais à côté de l'influence des traces on étudiera la réaction en présence de quantités notables de corps étrangers. On peut à ce sujet distinguer deux groupes de corps, bien que cette distinction ne soit pas toujours facile dans la pratique. Je distinguerai les produits chimiquement inertes et les produits chimiquement actifs.

Dans les processus quasimonomoléculaires purs les gaz inertes (hélium, argon, azote, hydrogène) n'interviendraient que physiquement pour augmenter le nombre de chocs, c'est-à-dire pour diminuer le temps moyen s'écoulant entre deux chocs. Ce rôle des gaz inertes est un des plus solides soutiens de la théorie de Lindemann (cf. conférence de M. Petit). En fait, on est actuellement beaucoup moins sûr de la valeur de cet argument depuis qu'on a de sérieuses raisons de penser (35) (55) que les exemples d'Hinshelwood (décomposition du diéthyl et diméthyléthers, décomposition de l'acétone, etc...) sont des réactions complexes mettant en œuvre toute une série de processus élémentaires.

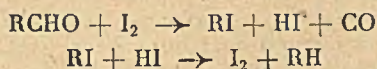
Parmi les gaz inertes, il faut compter les produits finaux de la réaction. J'aurai l'occasion d'en dire quelques mots tout à l'heure en discutant du mécanisme de décomposition de l'acétaldéhyde. Il paraît fort vraisemblable qu'ils puissent intervenir physiquement pour aider aux processus de recombinaison des atomes ou radicaux libres, c'est-à-dire aux processus très importants de « rupture de chaînes ».

D'autre part, on peut également étudier une réaction en présence de corps manifestement actifs chimiquement, activité qui se manifeste très simplement par le fait qu'à la fin de la réaction ces corps se retrouvent complètement transformés. On s'efforcera ainsi, soit de déclencher une réaction qui normalement ne se ferait pas, soit de détourner la réaction de sa voie normale. Ce genre d'expérience se prête évidemment à de multiples possibilités puisque, théoriquement du moins, on peut étudier une réaction en présence de n'importe quel corps. Pour que de telles expériences soient profitables, on doit se placer dans les meilleures conditions possibles d'interprétation. On se limite donc à étudier l'interaction de réactions qui séparément sont déjà assez bien connues. Remarquons d'ailleurs que, malgré cette limitation, l'analyse du mécanisme d'une réaction devient une vaste entreprise puisque, pour chaque mélange étudié, il faudra déterminer l'influence et des concentrations et de la température.



Ce genre d'expériences n'est pas encore très développé, le principal effort s'étant évidemment porté sur l'analyse des faits les plus simples c.à.d. sur les réactions des corps purs. Mais on peut attendre beaucoup semble-t-il de ces expériences, la cinétique de chaque réaction pouvant en principe servir de recoupement au schéma cinétique de tout autre réaction. Je signalerai à ce propos les travaux d'Hinshelwood (36) et collaborateurs, de Norrish et collaborateurs (37) sur l'influence de  $\text{NO}_2$  sur la réaction du gaz tonnant, les atomes d'oxygène provenant de la décomposition de  $\text{NO}_2$  provoquant l'explosion de mélanges qui normalement dans les conditions d'expérience réagissent lentement. Je citerai également les recherches d'Allen et Sickmann (38) qui déclenchent par l'azométhane la décomposition thermique de l'acétaldéhyde vers  $300^\circ\text{C}$ , c.à.d. à une température où ce dernier produit est normalement stable. Non seulement ce résultat permet de conclure à l'importance du rôle des radicaux  $\text{CH}_3$  issus de l'azométhane mais, comme nous le verrons bientôt, il fournit de précieux renseignements quantitatifs sur le mécanisme de cette décomposition (cf. § 11).

Cependant cette distinction entre produits inertes et produits chimiquement actifs, n'est pas toujours facile à établir dans la pratique. C'est tout le problème de la *catalyse en phase homogène* (39). J'en prendrai comme exemple les nombreuses études sur le rôle des halogènes et plus spécialement de l'iode sur la vitesse de décomposition thermique des vapeurs organiques. L'expérience montre qu'en présence d'iode l'énergie d'activation de la réaction se trouve notablement diminuée ; la réaction va plus vite. En fin de réaction, on retrouve l'iode à l'état où on l'y a mis c'est-à-dire intégralement à l'état libre. Deux mécanismes ont été proposés pour rendre compte de ce phénomène. Hinshelwood et Bairstow (40) considèrent que la molécule d'iode donne avec la molécule organique une association très brève telle que les liaisons C-C deviennent plus fragiles. D'un autre côté, Faull et Rolleson (41) considèrent que la molécule d'iode réagit chimiquement ; on aurait avec les aldéhydes par exemple le mécanisme suivant :



Sans entrer dans le détail de cette discussion, il semble bien que cette dernière interprétation soit plus vraisemblable, Faull et Rolleson ayant montré spectrographiquement que bien qu'on retrouve intégralement l'iode à l'état libre en fin de réaction, la concentration de l'iode décroît manifestement au cours de la réaction et surtout au début. J'examinerai tout à l'heure un second exemple de catalyse homogène qui a pris beaucoup d'importance dans ces dernières années et pour lequel on ne sait pas encore si le corps étranger réagit chimiquement ou physiquement : c'est le cas des « catalyses négatives » par l'oxyde d'azote  $\text{NO}$  (42) (cf. § 11).

Les cas ne sont donc pas nombreux où on connaisse le rôle exact d'un catalyseur en phase gazeuse. Je crois bien qu'à l'heure

actuelle le seul cas bien connu, et par là même extrêmement intéressant, soit celui de l'oxygène qui accroît nettement la vitesse de la conversion du parahydrogène et orthohydrogène [L. Farkas et Sacchæ (43)]. La molécule d'oxygène agit ici exclusivement par son paramagnétisme, jouant ainsi le rôle de l'atome H dont j'ai parlé précédemment; en effet, tout gaz paramagnétique tel que NO par exemple ou l'atome d'iode, déclenche ou accélère cette conversion.

#### 7. — INFLUENCE DES RADIATIONS SUR LES RÉACTIONS.

L'étude systématique de l'influence du rayonnement sur la vitesse et la marche des réactions constitue toute la *photochimie*. Spectroscopie, photochimie et cinétique chimique sont étroitement associées. La spectroscopie théorique permettant d'interpréter le détail du processus de l'activation photochimique, la photochimie apportant de précieux et nouveaux renseignements sur le mécanisme des réactions et plus spécialement sur les processus de départ des réactions, la cinétique permettant de débrouiller l'écheveau des processus élémentaires qui très généralement succèdent au processus primaire aussi bien pour la réaction thermique que pour la réaction photochimique.

Il n'est pas question de résumer ici, même très brièvement, ce chapitre important de la chimie physique. Je rappellerai simplement que l'acte photochimique se fera, soit par dissociation, comme l'a découvert J. Franck (1925), soit plus généralement par ce processus découvert par V. Henri (1924) qu'il a appelé prédissociation. L'analyse du spectre permettra de distinguer entre les deux phénomènes. D'autre part, d'après le principe fondamental de l'équivalence photochimique d'Einstein (1905), une réaction photochimique pure se fera avec un rendement quantique (\*) égal à l'unité et sa vitesse sera indépendante de la température. En fait, là encore, les réactions photochimiques pures sont exceptionnelles et l'étude des écarts entre les faits observés et la théorie permettra de conclure, soit à l'existence de processus inverses du processus primaire (rendements quantiques inférieurs à 1), soit à l'existence de processus de propagation de réaction par chaînes courtes ou longues (rendements quantiques supérieurs à 1). Au total, toute recherche photochimique comportera donc la détermination du rendement quantique en fonction de la température et en fonction de la longueur d'onde. C'est un long et délicat travail généralement traité dans des laboratoires spécialisés. Je ne sais si c'est là qu'il faut chercher la raison qu'à ma connaissance les photochimistes et les cinétistes travaillent généralement chacun de leur côté. Le premier exemple d'une interprétation synthétique des résultats photochimiques et thermiques est en effet tout récent (1939). On le doit à Taylor, Burton et Davis (44), qui ont tenté de rassembler les nombreux travaux parus sur la cinétique thermique et photochimique de la décomposition de l'acétaldéhyde et de leur

(\*) Le rendement quantique étant défini comme le nombre de molécule grammes réagissant par  $6,06 \cdot 10^{23}$  quanta absorbés.



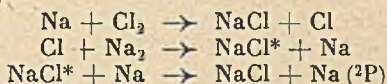
donner une interprétation cohérente. Nous retrouverons plus tard cette question (cf. § 11).

Pour clore ce paragraphe, je signalerai simplement pour mémoire les travaux développés par différents auteurs et en particulier par Mund, qui ont entrepris de substituer les rayons  $\alpha$  aux radiations lumineuses pour analyser le mécanisme des réactions. Il semble bien que cette méthode ne contribue pas à simplifier un problème déjà fort complexe, les rayons  $\alpha$  entraînant des effets secondaires qui sont autant de complications nouvelles.

#### 8. — ANALYSE DES RADIATIONS ÉMISES PAR UN MILIEU RÉAGISSANT.

Une orientation plus récente est l'analyse des rayonnements émis spontanément par les réactions. Ce sont les travaux des spectroscopistes qui se sont attachés à l'analyse des spectres des flammes et d'une manière générale des chimiluminescences. L'importance de ces travaux tient à ce qu'ils fournissent des renseignements détaillés non seulement sur l'identité des produits intermédiaires de la réaction (au même titre que l'étude des spectres d'absorption), mais aussi sur l'état énergétique de ces atomes ou radicaux. C'est ainsi qu'on a pu établir que le radical OH dans la réaction du gaz tonnant se trouve à un état quantique de rotation anormalement élevé. Ces résultats sont donc tout particulièrement précieux à l'analyse fine du phénomène de choc moléculaire.

Je mentionnerai spécialement les résultats de Polanyi (45) et de ses collaborateurs sur l'étude des réactions du type  $RX + Na$  ( $RX$  étant un halogénure d'alkyl), grâce à une méthode ingénieuse où l'analyse du spectre émis par ces réactions joue un rôle important. Dans le cas particulièrement simple de la « combustion » du sodium dans le chlore, Polanyi a pu établir le schéma de la réaction qui serait le suivant :



(l'astérisque désignant les molécules activées c'est-à-dire à un niveau énergétique très élevé). Il faut souligner l'importance de ces travaux qui ont permis de montrer que les processus mettant en œuvre des radicaux ou atomes libres sont liés à une énergie d'activation, faible sans doute (de 5 à 15 K cal comme ordre de grandeur) mais qui *n'est pas nulle* comme on pouvait le croire à priori. Cet important résultat expérimental recoupe les conclusions des calculs théoriques modernes.

Cependant on croyait que ce genre d'études était limité aux réactions chimiluminescentes qui sont en nombre restreint. Il semble bien qu'on doive réformer notre opinion à ce sujet. En effet, Audubert (46) a découvert grâce à des compteurs ultra-sensibles que toute une série de réactions, même des plus vulgaires comme la neutralisation d'un acide par une base par exemple, émettent des radiations très « dures » (de l'ordre de 2000 Å). Ces radiations sont d'ailleurs extrêmement rares, le rendement étant de l'ordre de  $10^{-14}$ .

Malgré cela, une étude patiente et très délicate a permis récemment d'identifier les groupements actifs responsables de ces radiations; par exemple la molécule d'azote activée dans la décomposition thermique des azotures (47).

Je crois que cette revue des méthodes les plus importantes de la cinétique chimique est à peu près complète. Pour être tout à fait complet il faudrait signaler quelques travaux, très intéressants d'ailleurs, qui utilisent soit l'étude de la vitesse des ultrasons dans un mélange en réaction, soit le deuterium et surtout des éléments radioactifs de synthèse comme « éléments marqués » facilement repérables. Ces méthodes sont certainement appelées à un grand avenir mais ceci nous entraînerait trop loin que d'en parler plus longuement.

### 9. — LE MODE OPÉRATOIRE.

Il n'est pas question de décrire les différentes méthodes dont je viens d'examiner le principe.

On étudie actuellement les réactions à l'état solide, liquide, gazeux et les réactions sur les surfaces solides.

Les recherches à l'état solide sont très rares. Je signalerai seulement l'étude par Cremer et Polanyi (48) de l'équilibre  $H_2$  para  $\rightleftharpoons H_2$  ortho en phase solide et les recherches d'Audubert et Muraour (49) sur la décomposition thermique des azotures.

Les réactions *en solution* ont été et sont encore très étudiées. Le mode opératoire est classique et particulièrement simple. Moelwyn-Hughes a publié en 1933 un exposé d'ensemble de cette question (50), Je ne m'y arrêterai pas longuement. Je signalerai seulement que la cinétique en solution se heurte à toute une série de difficultés qui tiennent essentiellement au fait que, si les théoriciens peuvent aborder assez commodément à l'heure actuelle l'étude des gaz, milieu parfaitement inorganisé, et l'étude des cristaux, milieu parfaitement organisé, ils sont encore à peu près complètement démunis devant l'état liquide. Nous ne savons pas ce qu'est l'état liquide à l'échelle moléculaire et les tentatives qui ont été faites par différents auteurs pour lui attribuer une structure micro-cristalline, suffisent à montrer combien la notion de choc dans les solutions est encore obscure.

Pour l'instant, la cinétique en solution prend pour *modèle* la cinétique en phase gazeuse et cherche à transposer les théories simples des processus bimoléculaire et monomoléculaire. C'est là assurément une approximation très grossière et d'autant plus lointaine que même dans le cas beaucoup plus accessible de la cinétique en phase gazeuse, les théories simples qui étaient en faveur voici une dizaine d'années paraissent actuellement insuffisantes. Je ne commenterai donc pas les premières conclusions auxquelles on est parvenu dans cette voie (distinction entre les réactions « rapides » et « lentes »). Je renvoie à ce sujet à la conférence qu'a fait Hinshelwood (51) en 1935 devant la Société Chimique.

Je ne dirai rien des réactions de surface qui sont étroitement



liées aux phénomènes d'adsorption et qui relèvent de méthodes et d'interprétations très spéciales.

Ainsi donc, c'est presque exclusivement sur les réactions en *phase gazeuse* que se concentre actuellement l'effort des cinétistes; les réactions d'un corps pur ayant une particulière importance et spécialement les décompositions thermiques de vapeurs organiques qui se font à des températures modérées où la vitesse de réaction peut être mesurée avec précision.

Deux modes opératoires sont classiques : la méthode du courant gazeux (52) et la méthode statique. La première, beaucoup moins précise, est presque complètement abandonnée et on ne l'applique plus que dans les cas où on ne peut faire autrement (recherche des radicaux libres par la méthode des miroirs, réactions  $RX + Na$  de Polanyi, méthode des courants croisés).

La méthode statique (53) est simple, du moins en principe. Il s'agit de déterminer aussi précisément que possible la composition d'un mélange enfermé dans un volume porté à une température fixe et bien connue dans l'espace et dans le temps. On utilise comme thermostats soit des bains de corps purs en fusion (plomb, cadmium, soufre, etc.), soit des fours thermostatiques.

On s'efforcera toujours de déterminer la composition du mélange par quelque moyen physique, généralement par mesure de la variation de pression quand la réaction se fait avec variation du nombre des molécules. En effet, la détermination par analyse chimique de la composition du mélange est une méthode très longue. Elle présente de plus un autre inconvénient grave. Il faudra en effet utiliser toute une série de vases pour une même série de mesures. Or, il n'est pas du tout sûr que ce changement de récipients soit sans influence sur la vitesse des réactions étudiées.

Nous touchons ici à une difficulté qui, avec l'influence des traces d'impuretés, rendent les recherches de cinétique chimique en phase gazeuse expérimentalement très délicates.

Le rôle éventuel des traces d'impuretés nécessite l'utilisation de produits d'un très haut degré de pureté et l'utilisation de la technique du haut-vide. L'appareil doit être rigoureusement étanche et l'évacuation du vase-laboratoire doit être poussée à  $10^{-5}$  mm Hg (53); opérations minutieuses sans doute, mais faciles dans l'état actuel de la technique du vide.

L'influence des *parois* est beaucoup plus gênante. Il n'existe sans doute pas de réaction gazeuse qui soit rigoureusement indépendante de la paroi du récipient, même quand celle-ci est en matériel réputé inerte (verre, quartz ou porcelaine). En règle générale, toute réaction gazeuse est composée d'une part homogène et d'une part hétérogène. Aussi l'influence de la paroi peut se révéler de trois façons :

1° La vitesse de la réaction dépend très généralement du rapport *surface/volume* du récipient ;

2° La vitesse de la réaction dépend de l'état de la paroi.

3° Il arrive enfin que la vitesse soit sensible non seulement aux deux facteurs précédents mais aussi aux *dimensions absolues du récipient*. Ce dernier cas est, semble-t-il, beaucoup plus rare. J'y

reviendrai à propos des réactions en chaînes longues (cf. § 12 D).

L'influence du rapport surface/volume permet de départager, d'une façon généralement simple mais nécessairement assez grossière, ce qui revient à la réaction homogène de ce qui revient à la réaction hétérogène. On utilise des récipients dont le rapport surface/volume peut varier notablement (de 1 à 20 généralement) par remplissage avec des sphères ou des tubes de verre ou de quartz fondus, l'emploi de la poudre étant exclu. La vitesse de la réaction de surface est proportionnelle au rapport surface/volume, tandis que la réaction homogène en est indépendante. Ces essais sont d'une importance capitale et ont menacés de nullité beaucoup de travaux pour lesquels on ne s'est pas inquiété de cette influence. Pour qu'une réaction puisse être considérée comme homogène et suffisamment définie, il faudra faire la preuve : 1° que la part hétérogène est une faible fraction de la réaction totale ; 2° et surtout que réactions homogène et hétérogène sont *indépendantes* l'une de l'autre. Cette discussion est généralement délicate et dès qu'on examine d'un œil critique les très nombreux travaux publiés, même très récemment, on s'aperçoit rapidement que rares sont les réactions dont le caractère homogène ait reçu une preuve expérimentale suffisante. Ceci est une des raisons de cette « localisation » des recherches dont j'ai parlé au début de cet exposé.

L'influence de l'état de la paroi est étroitement liée aux phénomènes d'adsorption. Elle est particulièrement obscure. Il est très rare que deux vases préparés aussi exactement que possible dans les mêmes conditions et avec le même lot de verre ou de silice donnent les mêmes résultats. L'écart peut être de l'ordre d'un facteur de 10 à 1000. D'autre part, deux expériences effectuées dans des conditions apparemment identiques, faites à la suite dans un même vase, ne donnent souvent pas les mêmes résultats.

Toute une série de procédés d'ailleurs très empiriques ont été essayés pour réduire cette difficulté. On a cherché à diminuer l'influence de la paroi en utilisant de très grands volumes : Ramsperger, Nordberg et Tolmann ont été très loin dans ce sens en utilisant un vase de 45 litres de capacité pour étudier la décomposition de  $N_2O_5$ . Un moyen beaucoup plus radical encore est de supprimer complètement la paroi, comme Aleya et Haber (54) l'ont fait en perfectionnant un procédé imaginé par Daniels qui consiste à effectuer la réaction au contact de deux courants gazeux, l'un chaud et de gaz inerte, l'autre froid et formé de la substance dont on étudie la réaction (méthode des courants croisés).

Ces procédés sont difficilement utilisables et ils entraînent d'autres inconvénients. Aussi généralement, se contente-t-on empiriquement de recouvrir la paroi interne du tube-laboratoire de différents dépôts notablement plus inertes que les verres ou porcelaines. Suivant les cas on utilisera une pellicule d'eau, de paraffine, d'acide phosphorique, un dépôt de KCl (Pease) ou de charbon très divisé déposé par pyrolyse d'un corps organique (\*).

(\*) Il semble que les corps organiques contenant un groupement carbonyle soient spécialement efficaces : acide acétique, acétone, aldéhyde acétique.



On parvient ainsi, après des tâtonnements qui peuvent être très longs, à obtenir des résultats suffisamment définis, c'est-à-dire reproductibles non seulement pour le même vase mais aussi pour différents expérimentateurs dans des séries d'expériences complètement indépendantes. Il est très rare cependant que cette reproductibilité soit de l'ordre de précision des mesures, et cette imprécision d'origine expérimentale est sans doute la principale cause de la confusion qui règne encore sur beaucoup de problèmes de la cinétique expérimentale.

#### 10. — RÉSULTATS.

Après avoir traité des méthodes employées et du mode opératoire, voyons quels sont les résultats obtenus.

Pour ne pas être arbitraire, un exposé de l'ensemble des résultats expérimentaux et des interprétations actuels, doit se présenter comme une *série de monographies*, où on ne saurait faire abstraction d'une infinité de détails rapidement fastidieux pour tout autre qu'un spécialiste de ces questions.

Deux remarques d'intérêt général s'imposent cependant. C'est d'abord le nombre très restreint des réactions dont le schéma cinétique paraît actuellement fondé sur des preuves suffisantes et qui se trouve par conséquent admis par la majorité des auteurs.

C'est d'autre part, la tendance qu'il y a actuellement à croire que la quasi-totalité des réactions sont dues à la participation de plusieurs processus élémentaires monomoléculaires, bimoléculaires ou trimoléculaires. Cette complexité paraît être une règle générale. En effet, chaque fois qu'on examine de près un phénomène qu'une analyse sommaire permettait de considérer comme simple, celui-ci se complique très rapidement.

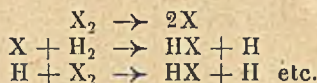
Quant à l'interprétation, nous pénétrons là sur un terrain particulièrement mouvant dont l'aspect se modifie d'année en année et où la plus grande circonspection s'impose. Cette prudence s'exerce d'ailleurs souvent à contre-temps par cette opinion fréquente chez les chimistes qui ne sont pas spécialement intéressés à la cinétique, qu'on peut toujours imaginer un schéma cinétique qui rende compte des conditions imposées, donc que toute interprétation est une vue de l'esprit sans valeur réelle. Il est exact que l'imagination joue encore un rôle important dans les mécanismes proposés, mais la tâche de la cinétique est *précisément* de limiter ce rôle. J'aurai bientôt l'occasion de montrer que ce contrôle du mécanisme se fait d'année en année plus rigoureux. D'autre part, pour se reconnaître dans la complexité des faits, le schéma cinétique joue le rôle indispensable d'hypothèse de travail; il est le résumé très concis de l'ensemble des faits connus. Il est donc naturel qu'il évoque à mesure que nos acquisitions expérimentales s'accroissent. Or, elles s'accroissent actuellement sur un rythme accéléré.

C'est ainsi que du tableau d'ensemble proposé par Hinshelwood en 1926, puis en 1933 (16), il ne reste actuellement à peu près rien. Hinshelwood classait les réactions étudiées en deux grandes catégories : les réactions simples et les réactions complexes. La classe

des réactions simples se subdivisant elle-même en trois sous-groupes : les réactions quasi-monomoléculaires qui comptaient une quinzaine d'exemples, les réactions bimoléculaires avec une dizaine d'exemples et les réactions trimoléculaires qui comprenaient les réactions des halogènes et de l'oxygène sur NO.

En 1932, Kassel dans son excellent livre (6) soumet ces différentes interprétations à une critique très serrée et conclut dans la plupart des cas à un mécanisme complexe. C'est aussi l'opinion de Semenov (1935) (56) qui défend actuellement la thèse que, les réactions de l'équilibre :  $I_2 + H_2 \rightleftharpoons 2HI$  mises à part, toutes les réactions seraient dues à un mécanisme par chaînes.

Pour les réactions de HI qui restent les plus simples qu'on connaisse, il n'est même pas absolument sûr qu'elles se fassent intégralement suivant un processus bimoléculaire. Il semble certain, qu'aux environs de 400°C du moins, le mélange contienne des atomes d'iode. Il n'est donc pas exclu qu'une partie au moins de la réaction de synthèse se fasse suivant le mécanisme :



qu'on retrouve pour les synthèses de HBr et de HCl. Je renvoie pour les réactions de HI à l'exposé critique qu'en a donné Guéron en 1939 (57).

Hinshelwood (14) (63) continue à défendre l'hypothèse des réactions simples dans ses mémoires les plus récents (1940), mais il a été amené à y introduire un certain nombre de complications qui paraissent difficilement acceptables. J'y reviendrai tout à l'heure à propos de l'acétaldéhyde).

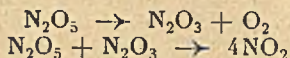
N'attendez donc pas de moi que je vous présente une classification rigoureuse et définitive des différents types de réactions. Il serait largement prématuré de le faire. Mais on peut distinguer du moins pour la clarté de l'exposé, trois degrés de complexité dans les schémas actuels. Ce serait, à côté de très rares réactions simples.

1° Les réactions *par stades* ;

2° Les réactions à chaînes droites et courtes ;

3° Les réactions à chaînes longues et à chaînes ramifiées.

J'appellerai réactions « par stades » les réactions du genre  $2NO + O_2$  (cf. § 6) ou  $Cl_2 + Na$  (cf. § 8) ou encore de la décomposition thermique de  $N_2O_5$  dont le mécanisme serait d'après Kassel (6) :

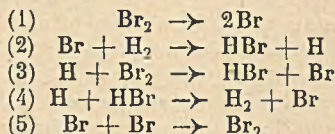


Dans ce dernier mécanisme, le processus monomoléculaire beaucoup plus lent que le processus bimoléculaire imposerait son ordre à la réaction globale.

Les réactions *par chaînes* sont encore des réactions par stades. Mais elles se distinguent par un caractère nouveau qui paraît très



répandu. Prenons l'exemple de la synthèse du gaz HBr qui a été étudié expérimentalement par Bodenstein et Lind. Indépendamment en 1919 Christiansen (59), Herzfeld (60), et Polanyi (61) en ont proposé le mécanisme suivant :



Les processus 2 et 3 régénèrent un produit particulièrement actif (le « centre actif » ou « porteur de chaînes ») capable de réagir immédiatement sur la substance initiale en donnant lieu au même cycle de réactions d'où il est lui-même issu. Ces processus peuvent donc se répéter comme les maillons d'une chaîne jusqu'au moment où de nouveaux processus dits « de rupture » (processus 4 et 5) feront disparaître les centres actifs. Suivant que les processus de rupture seront liés à une grande ou à une petite énergie d'activation, ils seront rares ou fréquents et la chaîne sera longue ou courte.

Mais avant de développer cette question, il me paraît utile de montrer, sur un exemple précis et avec quelques détails, comment progresse notre connaissance des caractères cinétiques d'une réaction, comment on peut interpréter ces caractères et comment on peut contrôler ces interprétations. Cette illustration de la première partie de cet exposé sera un exemple d'une de ces discussions, d'une de ces monographies dont j'ai parlé tout à l'heure. J'ai choisi le cas relativement simple de la décomposition de l'aldéhyde acétique en phase gazeuse, exemple que je connais bien.

#### 11. — L'EXEMPLE DE LA PYROLYSE DE L'ACÉTALDÉHYDE.

Le problème de l'acétaldéhyde est d'ailleurs spécialement intéressant. Ce gaz se décompose en effet à des températures facilement accessibles (400 à 600° C), ses produits de décomposition sont peu nombreux ( $\text{CO} + \text{CH}_4$ ) et stables aux températures considérées. Ce cas n'est pas si fréquent pour qu'on n'en profite pas et il a été abondamment étudié (près d'une cinquantaine de mémoires de 1926 à l'heure actuelle).

La vitesse de cette réaction peut être mesurée commodément grâce à la méthode statique par mesure de l'augmentation de la pression. L'équation stoéchiométrique est très exactement  $\text{CH}_3\text{CHO} = \text{CH}_4 + \text{CO}$ ; la pression se trouve donc doublée en fin d'expérience. Winkler et Hinshelwood (58) ont consacré une recherche spéciale à faire la preuve que la composition du mélange déterminée par lecture de l'augmentation de pression correspond très exactement à celle que donne l'analyse chimique.

La réaction est pratiquement homogène. Dans un vase vide, dont le rapport surface/volume est voisin de l'unité, la part hétérogène correspond à 1 à 2 0/0 de la réaction totale et elle est sans

influence sur la réaction homogène. Ceci a été montré indépendamment par Hutchinson et Hinshelwood (13) (1926), par Kassel (15) (1930), par Fletcher et Hinshelwood (14) (1933) et enfin par Winkler et Hinshelwood (58) (1935). J'ai montré cependant (8) (1934) que ce résultat n'est vrai que pour une paroi « salie » par quelques expériences antérieures. Une paroi propre (c'est-à-dire lavée à  $\text{NO}_3\text{H}$  fumant, puis abondamment à l'eau distillée, séchée et dégazée à  $800^\circ\text{C}$  sous haut vide) augmente très sensiblement l'ordre de la réaction et entraîne une réaction de condensation qui peut atteindre 20 0/0 de la réaction totale. Winkler et Hinshelwood interprètent ce « salissement » ou « empoisonnement » de la paroi propre comme dû à un dépôt très fin de carbone. Ils ont fait la preuve d'autre part que même pour un vase propre, la réaction hétérogène (qui représente alors une fraction importante de la réaction totale) n'influe pas sur la réaction homogène; tout se passe comme si au cours de l'expérience une fuite, par une paroi perméable à l'acétaldéhyde seulement, faisait disparaître de la fiole une quantité d'acétaldéhyde sans cesse croissante au cours de la réaction.

Au sujet du caractère homogène de cette pyrolyse, une controverse a opposé Travers et Hinshelwood, controverse qui est maintenant close. Seddon et Travers (62) travaillent dans des vases en silice de faible volume préparés d'une façon très spéciale, la paroi étant saturée d'hydrogène. Ce traitement exalte la réaction de paroi qui mènerait (vraisemblablement par l'intermédiaire de la formation d'aldol) à un mélange d'oxyde de carbone, de vapeur d'eau et de propylène, ce dernier se polymérisant immédiatement. Travers reconnaît cependant que ce processus de surface se fait indépendamment du processus homogène, l'augmentation de la part hétérogène compensant exactement la diminution de la part homogène et vice-versa. Tous les auteurs semblent donc d'accord et de nombreux recoupements indépendants montrent que la réaction homogène, bien définie, s'offre à nous dans des conditions particulièrement simples. C'est un fait assez rare.

Quelles sont les caractéristiques cinétiques de cette décomposition ?

Hinshelwood et Hutchinson (13) dans un premier travail (1926) déterminent par la méthode d'intégration (rapports de durées de réactions; cf. § 3) : l'ordre 2 et concluent que la réaction se fait suivant le mécanisme bimoléculaire simple :



Mais Kassel critique cette conclusion et entreprend de nouvelles expériences (15) (1932) qui lui donnent l'ordre 5/3. Pour déterminer cette valeur Kassel emploie un procédé hybride entre la méthode d'intégration et la méthode différentielle, procédé que j'ai discuté (8) et qui est dangereux car il reporte sur l'ordre  $n_0$  que j'ai appelé « ordre vrai » (cf. § 3) l'erreur, considérable dans le cas présent, qu'on fait sur la détermination de l'ordre  $n$  ou « ordre en fonction du temps ». Quoiqu'il en soit, Kassel conclut sans préciser à l'existence d'un mécanisme complexe.



En 1933, Fletcher et Hinshelwood (14) reprennent l'étude expérimentale de ce problème et, toujours par détermination des rapports de durées de réaction, retrouvent l'ordre 2 donné antérieurement. Cependant l'ensemble des observations est incompatible avec les caractères d'une réaction bimoléculaire simple et les auteurs interprètent la réaction comme due à un processus quasimonomoléculaire complexe. Cette théorie a été développée plus complètement par la suite (1934) par Hinshelwood, Fletcher, Verhoek et Winkler (63). Elle s'appliquerait aux pyrolyses de  $N_2O$ , de l'acétone, de la propionaldéhyde, de la trichloracétaldéhyde et d'une manière générale de toutes les molécules « moyennement complexes » auxquelles Hinshelwood attribuait antérieurement un mécanisme de décomposition quasimonomoléculaire pur. Dans le cas de l'acétaldéhyde, premier exemple de cette théorie, Fletcher et Hinshelwood se fondent sur deux faits expérimentaux nouveaux :

1° Pour une même série d'expériences à température fixe la courbe  $1/t_{50} = f(c_0)$  serait une courbe brisée formée de plusieurs segments de droites ( $c_0$  étant la concentration initiale) ;

2° L'énergie d'activation varierait avec la concentration considérée ( $E = 55$  K cal pour la pression de 25 mm Hg,  $E = 47.7$  K cal pour 450 mm Hg).

Il existerait différents états activés de la molécule  $CH_3CHO$  correspondant à des distributions différentes de l'énergie de choc entre les divers vibrateurs. Ces états activés seraient nettement indépendants et affectés de probabilités de réaction nettement distinctes. Il faudrait donc considérer la molécule « moyennement complexe » comme formée de compartiments énergétiquement étanches. C'est une hypothèse qui paraît difficilement acceptable surtout dans le cas de la molécule très simple  $N_2O$ .

En 1934, de nouvelles expériences (8) dépouillées par le procédé direct de détermination de l'ordre décrit précédemment (cf. § 3) permettaient de distinguer deux valeurs de l'ordre : un ordre  $n_0$  (ordre vrai) égal à  $3/2$  très nettement défini (\*) et un ordre  $n$  en fonction du temps (déterminable pour chaque expérience à  $\pm 0.1$  près) difficilement reproductible d'une expérience à l'autre. Pour l'ensemble des 160 expériences exécutées,  $n$  variait entre 1,65 et 2,3 (\*) avec une valeur moyenne de 1,95. (\* Cf tableau ci-dessous).

Recalculant les résultats de Fletcher et Hinshelwood, je trouvais

Série d'expériences à T °C	Valeur de $n_0$	Valeur de l'ordre $n$			Origine
		Minimum	Maximum	Moyenne	
577,5	1,49	1,7	2,0	1,85	} Letort (8).
584	1,51	1,65	2,1	1,88	
542,5	1,47	1,65	2,0	1,80	
526	1,50	1,65	1,85	1,74	
515	(1,44)	1,7	1,95	1,82	
512	1,50	(1,5)	2,0	1,83	
506,5	1,52	1,75	2,3	2,05	
493	1,48	1,8	2,25	2,04	
477	1,50	1,75	2,3	2,04	
580	1,54	1,55	2,2	1,8	
516	1,54	1,65	2,2	2,0	
496	1,50	1,75	2,35	2,1	

un excellent accord entre ces deux groupes d'expériences (\*). Les expériences antérieures de Hinshelwood et Hutchinson et de Kassel ne sont pas assez explicites pour permettre cette comparaison, mais la discussion des méthodes employées par les auteurs fournit de fortes présomptions de croire que les erreurs à craindre sont dans le sens qu'on attendrait.

Au total, les caractéristiques cinétiques de la réaction paraissent actuellement bien établies, du moins quant à l'ordre  $n_0$ . A quoi tient le caractère peu reproductible de l'ordre  $n$  en fonction du temps? On ne le sait pas encore et, étant donné la place qu'occupe cette réaction dans la cinétique moderne, il serait intéressant de le savoir. J'ai montré (34) et Verhoek (65) l'a confirmé qualitativement et quantitativement plus tard, que la réaction est extrêmement sensible à des traces d'oxygène. Mais j'ai fait la preuve de deux façons différentes que la réaction thermique pure n'en existe pas moins, quand on est assuré que la contamination par l'oxygène atmosphérique est inférieure à  $10^{-6}$  volume par volume d'acétaldéhyde. Il est possible que les variations de l'ordre  $n$  soient dues à une transformation très lente de l'état de la paroi qui, sans influencer directement sur la réaction homogène, causerait la disparition progressive par condensation d'une quantité d'acétaldéhyde plus ou moins grande suivant les cas. Dans le calcul de l'ordre  $n$ , il faudrait donc appliquer une correction; correction qu'on pourrait estimer pour chaque expérience par une détermination exacte du point final de la réaction. De nouveaux essais seraient nécessaires à ce sujet car, le point final étant long à atteindre, on ne poursuit généralement l'étude de la réaction que jusqu'à 50 0/0 ou 60 0/0 de la réaction totale et tous les calculs sont faits en admettant que le point final reste toujours le même.

Quoiqu'il en soit, il semble maintenant certain qu'il faille distinguer deux ordres pour la réaction. C'est ce qu'exprime l'équation cinétique:

$$-\frac{dc}{dt} = K \frac{c^2}{\sqrt{c_0}}$$

( $c$  étant la concentration actuelle et  $c_0$  la concentration initiale) que j'ai proposée en première approximation. Cette formule montre que pendant tout le cours de la décomposition, il subsiste un certain « souvenir » de la concentration initiale  $c_0$ . La seule façon d'expliquer ce phénomène semblait être d'attribuer aux produits de réaction CO et  $\text{CH}_4$  une influence retardatrice. Hinshelwood et Hutchinson (13) ainsi que Kassel (15) avaient nié toute influence de ceux-ci. De nouvelles expériences (66) montraient cependant qu'elle existe. Mais elle est faible et ne devient sensible que pour des additions d'au moins 300/0 de CO ou de  $\text{CH}_4$ , ce qui explique les observations négatives des auteurs précédents. Etant donné l'imprécision inévitable dans la détermination de  $n$ , on doit se contenter actuellement de résultats approximatifs. Cependant, il paraît sûr que cette influence est de l'ordre de grandeur qu'on pouvait attendre et qu'elle suffit dans l'état actuel des choses, à expliquer



l'ordre  $n$  voisin de 2. Cette influence des gaz de la réaction vient d'être confirmée (1939) par Smith (67) au laboratoire d'Hinshelwood.

Quelle interprétation peut-on donner du mécanisme de cette réaction ?

L'interprétation actuelle d'Hinshelwood ne paraît pas satisfaisante. Du point de vue strictement expérimental, en collaboration avec Pauwen (68), nous avons montré que les courbes brisées de Fletcher et Hinshelwood, courbes tracées à vue, ne correspondent à aucune nécessité expérimentale. La méthode des moindres carrés montre qu'une courbe continue de Van t'Hoff représente aussi bien les résultats d'expériences. D'autre part, je n'ai pas personnellement observé de variation de l'énergie d'activation avec la concentration ; là encore la méthode des moindres carrés montre que les résultats de Fletcher et Hinshelwood sont représentables par une valeur unique de l'énergie d'activation (69) (8). Enfin, on peut reprocher, en principe, à l'interprétation d'Hinshelwood d'être entièrement fondée sur un caractère mal défini de la réaction (l'ordre  $n$ ) alors qu'elle ne rend absolument pas compte de la caractéristique cinétique la plus nette qui est l'ordre  $n = 3/2$ .

Du point de vue théorique, il n'est pas du tout démontré que l'hypothèse de la participation de plusieurs processus quasimoléculaires rende compte des brisures prétendues dans la courbe  $1/t_{50} = f(c_0)$ . Hinshelwood et ses collaborateurs (14) (63) se contentent d'une démonstration très approximative : ils n'ont pas fait l'étude mathématique de la question. Ce problème au reste est difficile. Dans le cas le plus simple (participation de deux processus quasimoléculaires) on arrive déjà à une équation compliquée pratiquement impossible à analyser complètement (69). Du moins peut-on dire — et c'est le seul résultat que j'ai obtenu jusqu'ici — que la courbe  $1/t_{50} = f(c_0)$  ne peut différer (si elle en diffère) de la courbe due à un processus unique, qu'à la condition de supposer que les probabilités de réaction des molécules activées (désignées généralement par  $k_3$ ) sont beaucoup plus différentes entre elles que ne le sont les constantes d'activation ( $k_1$ ). La théorie d'Hinshelwood sous-entendrait donc que la différence entre les énergies d'activation se traduit beaucoup plus dans les probabilités de réaction que dans les vitesses d'activation. Cette condition, qui précise la théorie d'Hinshelwood, paraît peu probable.

Il semble qu'on incline généralement à l'heure actuelle à attribuer à la décomposition thermique de l'acétaldéhyde un mécanisme complexe où le rôle essentiel serait joué par le radical  $\text{CH}_3$ .

On sait en effet, que l'acétaldéhyde qui se décompose thermiquement contient des radicaux libres. La preuve en a été faite en 1932 par F. O. Rice, Johnston et Evering (70), grâce à la méthode de Paneth. En collaboration avec P. Goldfinger nous avons confirmé qualitativement ce résultat en 1935. La méthode des miroirs se faisant de plus en plus précise entre les mains de F. O. Rice, celui-ci en collaboration avec Johnston (71) a entrepris en 1934, de déterminer l'énergie d'activation de l'acte primaire de la réaction

par une méthode très ingénieuse dont voici le principe. Le temps nécessaire à la dissolution d'un miroir à une distance déterminée du point de naissance des radicaux (micro-four) est une mesure de la concentration en  $\text{CH}_3$ . En faisant différentes expériences pour différentes distances entre le miroir et le micro-four, on peut tracer une courbe qui, extrapolée pour une distance nulle, donne la concentration dans le micro-four, c'est-à-dire au point même où se fait la décomposition. En répétant ces expériences pour différentes températures, on peut déterminer une énergie d'activation qui semble bien se rapporter à l'acte primaire de la réaction à l'exclusion de tout processus ultérieur. F. O. Rice et Johnston ont ainsi mesuré une énergie  $E_1 = 70 \pm 3$  Kcal.

Mais la méthode des miroirs de Plomb exige d'effectuer la décomposition à des températures de l'ordre de  $800^\circ\text{C}$ , donc nettement supérieure à celles où on connaît la cinétique de la réaction. Comme je le disais tout à l'heure, on peut donc penser qu'à ces températures le mécanisme de la réaction se trouve notablement modifié. Fort heureusement, on possède actuellement trois nouvelles sources d'informations concernant l'existence et le rôle des radicaux  $\text{CH}_3$ . Ce sont les travaux que j'ai déjà eu l'occasion de signaler.

1) d'Allen et Sickmann (38) (1934) qui induisent la décomposition de l'acétaldéhyde à  $300^\circ\text{C}$  par 1 à 100/0 d'azométhane, la preuve ayant été faite antérieurement par F. O. Rice que l'azométhane pur à cette température donne naissance à des radicaux  $\text{CH}_3$ .

2) de Patat et Sacchse (29) (1935) qui montrent que l'acétaldéhyde à  $550^\circ\text{C}$  accélère notablement la vitesse de conversion du parahydrogène.

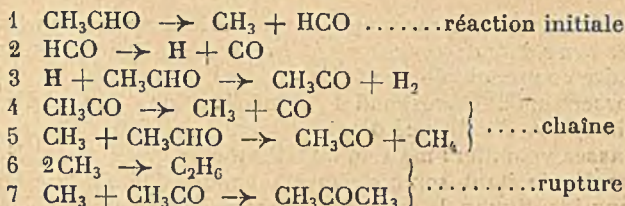
3) de Burton, Ricci et Davis (30) (1940) qui montrent que la pyrolyse de l'acétaldéhyde à  $500^\circ\text{C}$  fournit assez de radicaux libres pour dissoudre un miroir de radioplomb (RaD).

F. O. Rice et Herzfeld (35) (1934) ont été les premiers à proposer pour la pyrolyse de l'acétaldéhyde un mécanisme par chaînes entraînées par les radicaux  $\text{CH}_3$  et à interpréter ainsi l'ordre  $3/2$  de la réaction. Cet important mémoire joue un grand rôle dans la cinétique actuelle. S'y trouve également interprétées par des mécanismes analogues les décompositions thermiques de l'éthane, de l'acétone et du diméthyléther pour lesquelles l'ordre 1 (expérimental) dissimulerait en fait des mécanismes éminemment complexes (\*).

En ce qui concerne l'acétaldéhyde le schéma de Rice et Herzfeld comporte sept processus élémentaires qui seraient les suivants:

(\*) Je ferai remarquer à cette occasion que si un ordre fractionnaire est le signe évident d'un mécanisme complexe, il n'est plus possible de croire, dans l'état actuel des choses, qu'un ordre entier, 1 ou 2, soit nécessairement le critère d'un processus simple, monomoléculaire ou bimoléculaire.





Ce schéma étant admis, la méthode classique de Bodenstein permet de calculer (35) (69) pour la vitesse de décomposition l'expression :

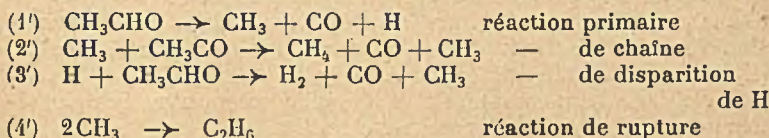
$$-\frac{d(\text{CH}_3\text{CHO})}{dt} = k_5 \sqrt{\frac{k_1}{k_6}} (\text{CH}_3\text{CHO})^{3/2}$$

$k_1$ ,  $k_5$  et  $k_6$  étant les constantes des processus élémentaires 1, 5 et 6. L'énergie d'activation du processus primaire étant égale à  $E_1 = 70 \pm 3$  Kcal (Rice et Johnston) en attribuant (d'ailleurs a priori) des valeurs vraisemblables (cf. § 8) aux énergies d'activation partielles  $E_5$  et  $E_6$ , Rice et Herzfeld retrouvent la valeur expérimentale de l'énergie d'activation de la réaction globale mesurée par Hinshelwood et Hutchinson (13) et par moi-même (8) :

$$E = 1/2 (E_1 - E_6) + E_5 = 46 \text{ K cal.}$$

La notion de chaînes rend compte des résultats de Allen et Sickmann sur la réaction induite. Enfin, l'absence de quantité analytiquement décelable d'éthane et d'acétone dans les produits finaux de décomposition, s'interprète aisément en attribuant à la longueur des chaînes une valeur, d'ailleurs indéterminée, mais suffisamment grande.

En fait, plusieurs mécanismes [par exemple Leermakers (72), Barak et Style (73)] rendent compte aussi bien que le schéma précédent des caractères expérimentaux encore peu nombreux que nous possédons sur la cinétique de cette réaction. A mon avis (69), il est prématuré de vouloir établir un schéma détaillé, la question qui se pose étant de rechercher quels sont les processus ou plus exactement les types des processus qu'il est *indispensable* d'admettre. Guidé par cette idée et par un souci évident de simplicité, je préférerais donc le mécanisme suivant :



Ces divers processus pouvant admettre de nombreuses variantes, sur lesquelles une connaissance plus profonde des processus élémentaires permettra de se faire une opinion mieux fondée. Les points essentiels qu'il convient de respecter sont :

1) l'existence d'un processus par chaîne (processus 2').

2) l'existence d'un processus de recombinaison des porteurs de chaînes *deux à deux* (processus 4') qui semble être le seul moyen de rendre compte de l'ordre 3/2.

Le processus 2' correspond à la pénétration d'un radical  $\text{CH}_3$  dans la sphère d'influence d'une molécule  $\text{CH}_3\text{CHO}$ . On se représente assez volontiers me semble-t-il, que le groupement  $\text{HCO}$  de cette molécule étant soumis simultanément à l'influence de deux radicaux identiques, la décomposition puisse se faire à la faveur de cette perturbation.

Quant au processus 1', je le préfère au processus correspondant de Rice et Herzfeld pour les raisons suivantes. Nous avons de fortes présomptions de penser que les liaisons C-C et C-H sont à peu près aussi fortes et qu'elles sont de l'ordre de 105 Kcal. La dissociation  $\text{CH}_3\text{CHO} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{HCO}$  correspondrait donc à une dépense de 105 Kcal. Mais l'analyse des spectres de très nombreuses molécules contenant le groupement carbonyle a conduit V. Henri (74) (1934) à croire que le CO issu de ces molécules est très vraisemblablement à un état activé ( $a^3\pi$ ) supérieur de 140 Kcal à l'état normal. Des considérations thermochimiques très simples (75) confirment cette façon de voir. Le processus  $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H} + \text{CO}$  expliquerait donc au moins l'ordre de grandeur de l'énergie d'activation  $E_1$  ( $105 + 105 - 140 = 70$  Kcal) de Rice et Johnston.

D'autre part, il était intéressant de préciser l'ordre de grandeur des énergies d'activation partielles qui nous sont inconnues et que Rice et Herzfeld posent a priori. En utilisant pour cela les résultats quantitatifs actuellement acquis (énergie d'activation de la réaction globale, énergie d'activation de la réaction induite, concentration en  $\text{CH}_3$  mesurée par Patat et Sacchse) j'ai montré (69) :

1) que sont compatibles entre eux tous ces résultats et en particulier ceux de Patat et Sacchse contrairement à l'opinion de ces auteurs.

3) qu'on peut calculer pour  $E'_2E'_3E'_4$  les limites suivantes :

$$E'_2 \text{ de } 9 \text{ à } 26 \text{ K cal} \quad E'_3 \text{ de } 0 \text{ à } 14 \text{ K cal} \quad E'_4 \text{ de } 0 \text{ à } 20 \text{ K cal}$$

Ces énergies d'activation partielles sont parfaitement compatibles avec tout ce que nous savons théoriquement sur les énergies d'activation des processus de radicaux libres. cf. § 8. Ces considérations fournissent donc un nouveau contrôle du mécanisme proposé.

Von Müffling et Maess (76) reproduisant ces calculs (1938) ont fait remarquer qu'on pouvait introduire également dans cette discussion l'énergie d'activation de la décomposition photochimique ( $E_{ph} = 9.4$  Kcal) déterminée par Akeroyd et Norrish (77) (1936) dont je n'avais pas tenu compte. Cette nouvelle valeur s'intègre parfaitement avec l'ensemble des autres données.

D'une manière générale, je pense d'ailleurs qu'il serait très intéressant de discuter d'une façon analogue les cas de l'éthane, de l'acétone et des éthers. On pourrait attendre toute une série de recoupements nouveaux ou mettre en évidence des incompatibilités dont il faudrait expérimentalement rechercher les raisons.

Mais pour le cas séparé de l'acétaldéhyde, je pense qu'on peut



aller plus loin encore. A la lueur des travaux théoriques récents sur l'analyse du phénomène de choc entre molécules ou radicaux, il semble bien que les radicaux se recombinaient difficilement entre eux sans l'intervention d'un troisième partenaire. Pour l'acétaldéhyde, ce troisième partenaire serait la molécule CO ou CH<sub>4</sub>. En ajoutant au schéma précédent le processus (5')  $2\text{CH}_3 + \text{M} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{M}$ , on peut retrouver pour l'ordre  $n$  une valeur voisine de 2. De plus, on expliquerait l'observation, d'ailleurs très approximative (cf. tableau), suivant laquelle l'ordre  $n$  paraît être plus grand pour les basses températures que pour les hautes températures. On sait en effet que le nombre des triples chocs diminue quand la température croît. En résumé, l'influence retardatrice des produits de réaction serait due à ce qu'ils favorisent le processus de rupture de chaînes, et ceci d'autant mieux qu'ils sont plus nombreux et que la température est plus basse.

Est-ce dire que l'interprétation par chaîne soit absolument sûre? Hinshelwood la critique en se basant sur de nouvelles observations (78) faites en 1936 et 1937 avec Staveley. Le nouvel argument d'Hinshelwood est le suivant: NO inhiberait toutes les réactions en chaînes dues à des radicaux libres, or NO ne diminue que de moitié au plus la vitesse de décomposition de l'acétaldéhyde. La chaîne serait donc de deux maillons seulement et, si le mécanisme par chaîne existe, on devrait trouver des quantités notables d'éthane et d'hydrogène dans les produits de réaction.

En fait, ce nouveau problème est certainement fort complexe. Verhoek (65) a en effet montré — et je l'ai vérifié personnellement — que des quantités importantes de NO accélèrent notablement la réaction. Il est donc fort vraisemblable que l'oxyde azotique détermine deux phénomènes antagonistes, inhibiteur de certains processus élémentaires et accélérateur de certains autres. L'observation de l'effet global ne permettrait donc pas de tirer de conclusions simples sur la longueur des chaînes. D'autre part, pour se rendre compte exactement de la portée de l'argument d'Hinshelwood, il faudrait essentiellement faire la preuve que NO arrête les chaînes par radicaux libres. — Or, cette preuve reste à faire. Tout au plus, Jahn et Taylor (79) ont-ils récemment émis l'hypothèse que NO réagirait sur les radicaux CH<sub>3</sub> pour donner de la formaldoxime  $\text{CH}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{H}_2\text{C}=\text{NOH}$ .

Je pense que le moyen le plus direct d'aborder ce problème serait de reprendre la méthode des miroirs de plomb pour des mélanges d'oxyde d'azote et d'acétaldéhyde.

On voit par ce nouvel exemple que ce ne sont pas les sujets de recherches qui manquent, d'autant plus que je passerai sous silence d'autres travaux sur la catalyse homogène par l'iode (cf. § 6) et par l'oxygène (Letort) (34) sur lesquels il reste beaucoup à faire.

Je dirai un mot cependant des résultats photochimiques. Cette question a été abondamment étudiée par toute une série d'auteurs: V. Henri, Leighton, Blacet, Norrish, Rollefson et Gorin pour ne citer que les plus importants. Elle n'a pas demandé moins d'efforts

que la décomposition thermique. De tous ces travaux, le résultat essentiel et semble-t-il généralement admis par tous les photochimistes actuellement, est que la photolyse de l'acétaldéhyde se ferait suivant deux processus qui, du moins qualitativement, paraissent nettement différenciés. Le spectre de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  est très complexe, mais de patientes études ont permis d'y distinguer deux régions. La première de 3500 à 3300 Å est un spectre à structure relativement nette : la photolyse s'y ferait par un processus de prédissociation « lente » (faible probabilité de transition, importante fluorescence) suivant l'acte très simple :  $\text{CH}_3\text{CHO} + h\nu \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$  normal. L'autre région de 3100 à 2700 Å est complètement diffuse : elle déterminerait par prédissociation « rapide » le processus  $\text{CH}_3\text{CHO} + h\nu \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HCO}$  suivi d'une chaîne.

Taylor, Burton et Davis (44) ont essayé d'exprimer ces résultats en dessinant le diagramme d'énergie potentielle de la molécule  $\text{CH}_3\text{CHO}$  en fonction de l'écartement des groupements  $\text{CH}_3$  et  $\text{CHO}$ , diagramme très familier aux spectroscopistes. Cette entreprise reste d'ailleurs très approximative ; dans l'état actuel des choses, elle n'est rigoureusement possible que pour les molécules diatomiques. Malgré cela, cette traduction dans un langage géométrique de l'existence de deux processus de photolyse pour la molécule  $\text{CH}_3\text{CHO}$ , conduit à admettre l'intersection de deux courbes d'énergie potentielle, l'une (courbe en « auge » classique) relative à la molécule *électroniquement* normale, l'autre (courbe classique de répulsion permanente) correspondant à un état parfaitement instable de la molécule *électroniquement* excitée qui mène au système  $\text{CH}_4 + \text{CO}$ . Cette intersection est pleine de conséquences. Pour la mécanique quantique, il équivaut à une possibilité de transition spontanée d'un état de la molécule à l'autre, suivant un processus dit de « prédissociation » analogue pour l'édifice moléculaire à ce qu'est l'effet Auger pour l'édifice atomique.

La molécule  $\text{CH}_3\text{CHO}$  se décomposerait donc normalement en radicaux libres, mais sous l'influence de certains champs extérieurs (à l'échelle moléculaire) elle se dissocierait directement en  $\text{CO} + \text{CH}_4$ . Taylor et Burton interprètent ainsi la pyrolyse de l'acétaldéhyde et en particulier les résultats de Verhoek (65) sur l'influence de  $\text{N}_2\text{O}$  et  $\text{NO}$  ainsi que mes résultats sur l'influence des traces d'oxygène (34).

Tout cela reste encore très vague et il nous faudrait trop de temps pour approfondir cette discussion, mais j'ai cru intéressant de signaler ce travail qui est à ma connaissance le premier essai où l'on tente franchement de relier entre eux les résultats photochimiques et thermiques. D'autre part, cette interprétation suggère, — et ceci est très important, — que le processus monomoléculaire (que Lindemann et Hinshelwood appellent « quasimonomoléculaire ») ne serait pas autre chose qu'un phénomène de prédissociation intervenant sur la molécule *électroniquement* normale. Depuis longtemps déjà (cf. Kassel) (6) on soupçonnait que c'est dans cette voie qu'il faut rechercher l'explication de l'acte monomoléculaire.

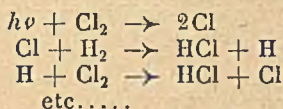


## 12. — LES RÉACTIONS EN CHAÎNE PROPREMENT DITES.

J'ai longuement développé ce cas de l'acétaldéhyde pour montrer sur un exemple précis comment la cinétique, patiemment et laborieusement, parvient à pénétrer de plus en plus loin dans la complexité des phénomènes. Cet exemple nous a familiarisés avec la notion de réactions en chaînes.

Mais il me reste à parler des réactions en chaînes où les processus de rupture sont extrêmement rares car liés à de hautes énergies d'activation. Historiquement d'ailleurs, c'est pour ces réactions qu'a été créée la notion de chaînes. Dans l'exemple de l'acétaldéhyde et pour des cas analogues, ce n'est qu'indirectement qu'on est conduit à l'idée d'une succession de processus élémentaires se répétant exactement. Au contraire pour les réactions dont je vais parler maintenant, leurs caractères expérimentaux les plus nets mènent directement à cette idée.

Je ne reviendrai pas sur l'historique de cette question qui est maintenant bien connu. Je rappellerai simplement que Bodenstein peut être à juste titre considéré comme le pionnier de ce domaine. C'est à peu près ce seul savant qui de 1900 à 1920 s'est obstiné à l'étude systématique des caractères cinétiques « anormaux » des réactions et spécialement des réactions de combustion. Ce long et magnifique travail le menait en 1913 dans le cas de la synthèse photochimique de HCl, à la notion de chaînes et ce premier essai donnait à Nernst en 1918 la possibilité d'imaginer le célèbre schéma atomique :



qui connut très vite un grand succès. Il expliquait en effet d'une façon très simple deux phénomènes très caractéristiques de cette réaction (et d'une manière générale d'un certain nombre de réactions en chaînes), à savoir :

- 1) la valeur très élevée ( $10^4$ ) du rendement quantique de la photoréaction.
- 2) l'extrême sensibilité de la vitesse de cette réaction à de très petites quantités d'impuretés agissant comme inhibiteurs.

En effet, à l'apparition ou à la destruction d'un seul centre actif correspond la naissance ou la disparition d'une chaîne toute entière.

Depuis 1927, un gros effort a été fait sur l'étude systématique des autres caractères « anormaux » des réactions de combustion, l'importance pratique de ces phénomènes justifiant d'ailleurs l'intérêt de ces études. Ces travaux ont été spécialement poussés à l'école d'Hinshelwood à Oxford et à l'école de Sémenoff à Leningrad.

C'est à Sémenoff que revient l'honneur d'avoir le plus contribué à débrouiller le problème des réactions en chaînes longues et d'avoir fondé dans une œuvre magistrale les bases théoriques de ces phénomènes.

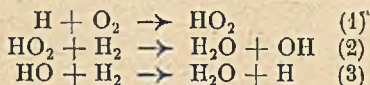
La méthode de Sémenoff est une méthode de statistique classique. Elle diffère essentiellement de la théorie cinétique des gaz par l'introduction, évidemment nécessaire, d'une hypothèse nouvelle : celle de la réaction des particules considérées. Comme conséquence, la loi de répartition de Maxwell-Boltzmann n'est plus nécessairement vérifiée.

Ces calculs sont longuement développés dans le gros ouvrage de Sémenoff (56). Prettre (80), auquel on doit de belles études sur la cinétique de la combustion des hydrocarbures et sur la réaction du gaz tonnant, en a donné un résumé des points les plus importants (1936).

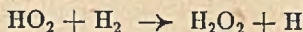
Sémenoff et ses élèves — particulièrement Bursian et Sorokin qui se sont attachés à préciser les premiers calculs de Sémenoff — déterminent la longueur des chaînes (c'est-à-dire la vitesse de réaction) en fonction des probabilités des différents « destins » qu'on peut a priori supposer pour un centre actif. En effet, à chaque instant, tel centre actif considéré peut ajouter un nouveau maillon à la chaîne ou bien se perdre, soit par désactivation, soit en s'engageant dans une réaction de rupture en phase gazeuse ou — fait fréquent — à la paroi.

Il peut arriver aussi que le porteur de chaînes, dans certaines conditions, participe à un processus nouveau d'où naissent deux ou trois nouveaux centres actifs. C'est le « processus de ramification des chaînes » dont Sémenoff a tiré un grand parti.

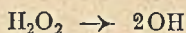
Prenons un exemple précis. On a de fortes raisons d'attribuer actuellement à la réaction du gaz tonnant le schéma suivant dit « schéma de Haber » qui a été primitivement proposé par Haber et ses collaborateurs (1928-1930) :



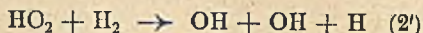
— Mais il peut arriver que le processus 2 se fasse différemment et donne :



Cette réaction de propagation normale expliquerait la présence qu'on a souvent observée d'eau oxygénée dans les produits de la réaction du gaz tonnant. Mais la molécule d'eau oxygénée, instable d'ordinaire, se décomposerait à son tour en donnant :



Au total on aurait donc :



Dans ce nouveau processus, à la disparition d'un seul centre actif correspond la naissance de trois centres actifs. Deux nouvelles chaînes sont initiées : c'est le processus de ramification.



Il intervient évidemment dans les calculs de Sémenoff un grand nombre de paramètres, dont la plupart sont inaccessibles à l'expérience et que de nombreuses simplifications ne parviennent pas à réduire. Cependant, comme dans la théorie cinétique des gaz, quelques-uns de ces paramètres sont des grandeurs simples facilement mesurables. En définitive, Sémenoff et ses collaborateurs arrivent donc à un certain nombre de relations qui sont expérimentalement vérifiées, qualitativement et parfois même d'une façon semi-quantitative.

Du même coup, se trouvent interprétées les « anomalies » qui depuis Van t'Hoff nous restaient mystérieuses et que je vais maintenant examiner très rapidement.

A. *Période d'induction.* — A côté des deux caractères anormaux dont j'ai déjà parlé (rendement quantique très élevé et influence des traces), un troisième caractère très habituel (qui n'est cependant ni spécifique, ni général) des réactions en chaînes longues est la variation de leur vitesse en fonction du temps. Contrairement à ce qu'on observe pour les réactions « normales » qui obéissent à une équation de Van t'Hoff (fig. 1), la vitesse *augmente* avec la durée de la réaction.

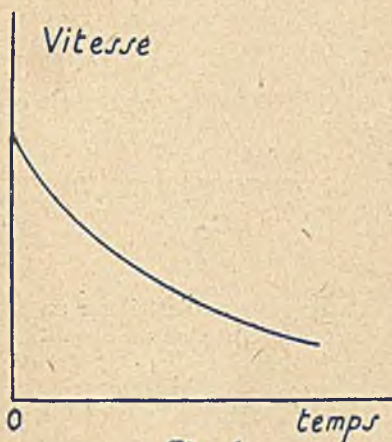


Fig. 1

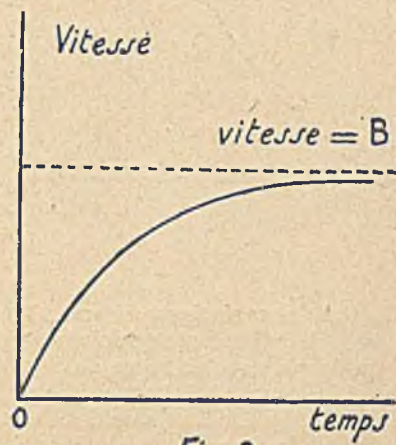


Fig. 2

La théorie de Sémenoff rend compte de ce nouveau phénomène. Elle permet en effet d'établir, du moins pour les premiers temps de la réaction, que la variation de la vitesse  $V$  en fonction du temps  $t$  peut prendre deux formes :

1) pour les réactions en chaînes droites, la forme :

$$V = B \left( 1 - \frac{1}{e^{\varphi t}} \right)$$

où  $B$  est une constante et  $\varphi$  une fonction des probabilités de propagation ou de rupture, c'est-à-dire pratiquement une fonction des

concentrations et de la température. Cette relation tout à fait analogue du point de vue formel à celle de la vitesse de désintégration du Radium en équilibre avec le Radon fait prévoir une vitesse asymptotique constante égale à B (fig. 2) :

2) pour les réactions en chaînes ramifiées, la forme :

$$V = A (e^{at} - 1)$$

qui pratiquement se réduit à la forme plus simple  $V = A \cdot e^{at}$  et fait prévoir une croissance continue qui, devenant très rapide, équivaut à l'explosion (fig. 3).

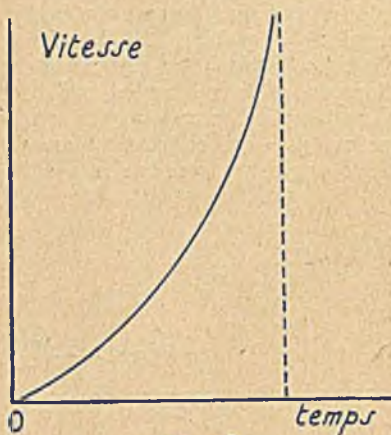


Fig. 3

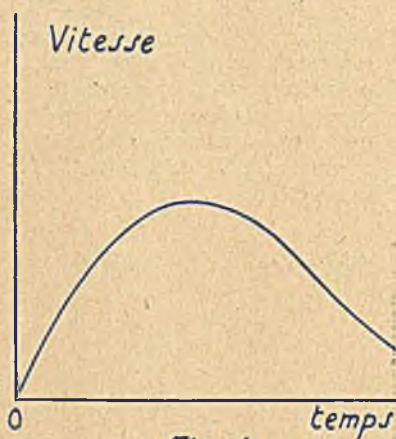


Fig. 4

Ces deux relations permettent donc d'interpréter et d'attribuer un type de mécanisme aux phénomènes observés. Expérimentalement, on connaît quatre types de courbes  $V = f(t)$  :

1) la courbe à induction proprement dite (fig. 4) qu'on interprète donc par un mécanisme de chaînes droites. Le début de la réaction obéit à la première relation de Sémenoff mais au bout d'un certain temps, du fait même de la disparition des réactifs, la vitesse décroît au lieu de rester constante.

2) la courbe à accélération constamment positive dont on connaît deux variantes (fig. 5). Cette courbe vérifie la seconde relation de Sémenoff, mais, ou bien l'augmentation de la vitesse sera très rapide et l'explosion pratiquement immédiate, ou bien cette augmentation étant lente, l'explosion sera retardée parfois de plusieurs heures. Le phénomène d'explosion s'interprète donc par un mécanisme en chaînes ramifiées à faible désactivation. Le second cas est ce que Sémenoff appelle l'« explosion dégénérée » qui serait le résultat d'un mécanisme à chaînes ramifiées tel que les centres actifs responsables des ramifications seraient exceptionnellement stables.



3) Enfin, on connaît un cas intermédiaire entre les deux cas précédents. C'est la courbe en cloche (fig. 6) qu'il n'est d'ailleurs pas toujours facile pratiquement de distinguer de la courbe n'étant pas toujours bien dessinée. Un bon exemple de ces courbes en cloche est fourni par les recherches de Kowalsky (81) qui, par une méthode expérimentale très habile, a pu suivre la cinétique de la réaction du gaz tonnant tout près des conditions limites d'explosion, chaque courbe étant entièrement enregistrée dans un temps n'excédant pas le dixième de seconde. Sémenoff interprète ces courbes comme caractéristiques d'un mécanisme par chaînes à forte désactivation.

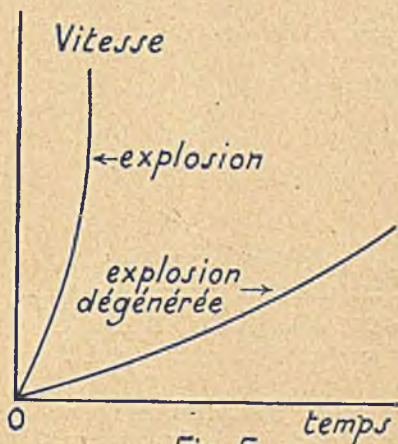


Fig. 5

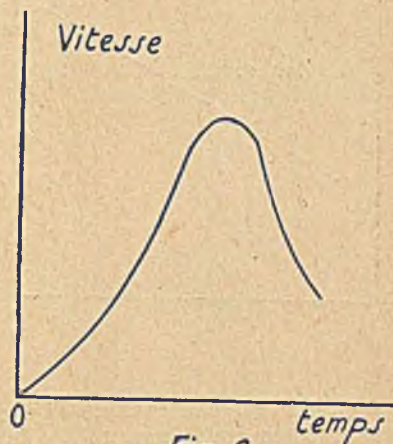


Fig. 6

B. *Ecart à la loi d'Arrhénius.* — On sait depuis longtemps qu'au voisinage des conditions d'explosion la vitesse de réaction croît plus rapidement que le voudrait la loi empirique d'Arrhénius (fig. 7). La théorie de Sémenoff explique ce phénomène. En effet, elle permet de démontrer que dans le cas des chaînes droites, on retrouve une équation du même type que l'équation d'Arrhénius, à savoir :

$$V = K e^{-\frac{E_1 + E_2}{RT}}$$

où  $E_1$  est l'énergie d'activation du processus initial de la réaction et  $E_2$  l'énergie d'activation du processus de propagation. Mais il en va tout autrement dans le cas des chaînes ramifiées, génératrices d'explosion. Les calculs mènent dans ce cas à la relation :

$$V = K \frac{e^{-\frac{E_1 + E_2}{RT}}}{1 - K' e^{-\frac{E_2 + E_2}{RT}}}$$

où  $E_3$  est l'énergie d'activation du processus de ramification. Cette équation laisse prévoir que le dénominateur tend vers zéro quand la température absolue  $T$  augmente, la vitesse devenant infinie pour la condition :

$$T = \frac{E_2 + E_3}{R \ln K'}$$

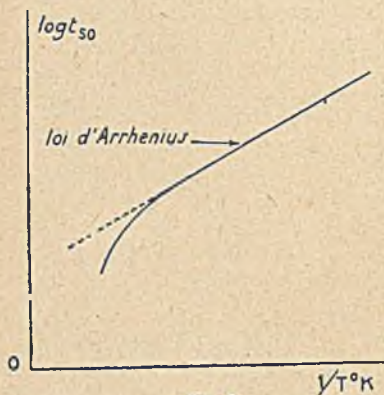


Fig. 7

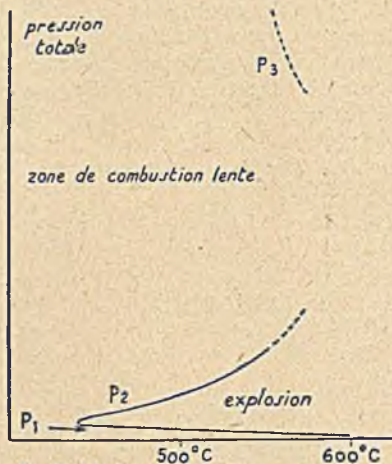


Fig. 8 (les proportions ne sont pas respectées dans cette figure).

C. *Limites d'explosion.* — La température n'est d'ailleurs pas le seul facteur qui détermine l'explosion. Depuis Berthollet on savait, au moins pour la combustion du phosphore, que les concentrations jouent leur rôle; ce phénomène avait vivement attiré l'attention de Van t'Hoff. De nombreux travaux, spécialement pour le gaz tonnant, ont montré qu'il existe au moins trois valeurs limites de la pression séparant des zones correspondant, soit à la combustion lente, soit à la combustion vive. Pour le mélange théorique  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  à  $550^\circ\text{C}$  par exemple, l'explosion se fait pour une pression totale comprise entre une « limite inférieure »  $p_1$  de l'ordre de 0,2 mm Hg et une « limite supérieure »  $p_2$  de l'ordre de 9 mm Hg; la pression continuant de croître, la réaction redevient explosive pour des pressions supérieures, à une troisième limite  $p_3$  d'ailleurs mal connue mais voisine de 80 mm Hg. Ces valeurs limites de la pression totale sont reliées à la température par une courbe compliquée dont la forme générale au moins paraît actuellement bien connue (fig. 8).

La théorie des chaînes ramifiées prévoit ces phénomènes. Elle permet d'établir en effet que les limites d'explosion sont les racines d'une équation du 3<sup>e</sup> degré. Elle permet de préciser de plus que la limite  $p_2$  croît avec la température (proportionnellement à une expression  $e^{-E_3/RT}$  de la température) tandis que la limite  $p_1$  (proportionnelle à l'expression  $e^{E_1/RT}$ ) varie en sens inverse. Expériment-



talement cette première relation se vérifie assez bien. Il en va moins bien cependant de la seconde : il semble bien que  $p_1$  varie linéairement avec la température, mais ces mesures à quelques dixièmes de mm. de Hg sont délicates et les résultats diffèrent notablement suivant les auteurs.

D. *Influence des dimensions absolues des récipients.* — La notion de chaînes permettait avant la théorie de Sémenoff d'expliquer l'influence de la paroi des récipients sur la vitesse des réactions. La valeur du rapport surface/volume augmentant, suivant que la vitesse augmente ou diminue, on considérera que la surface du vase-laboratoire détermine exclusivement ou favorise simplement l'initiation ou la rupture des chaînes (\*). Mais cette interprétation reste qualitative. La théorie de Sémenoff permet d'aller plus loin.

En effet, traitant le cas très fréquent dans la pratique de la réaction de deux corps (combustible et comburant par exemple), obéissant à un mécanisme en chaînes droites initiées en phase gazeuse et rompues à la paroi, Sémenoff parvient à une formule compliquée mais qui, toutes simplifications faites, se réduit à l'expression suivante :

$$\text{Vitesse de réaction} = K p^2 d^2 \left( 1 + \frac{i}{p} \right)$$

K étant une constante réunissant de nombreux paramètres. Cette relation a été expérimentalement vérifiée. A côté de l'influence bien naturelle de la pression totale  $p$  du mélange théorique réagissant, cette relation met en évidence :

1) le rôle de la concentration  $i$  des gaz chimiquement inertes, qui interviendraient pour diminuer le nombre des collisions des porteurs de chaînes avec la paroi (effet « matelas »)

2) le rôle d'un nouveau facteur, le diamètre  $d$  du vase-laboratoire qui caractérise non seulement le rapport surface/volume, mais aussi les *dimensions absolues* du récipient.

Ce dernier point constitue un des plus beaux succès de la théorie des chaînes longues. Il permet de préciser quantitativement et d'interpréter une observation souvent faite mais d'une façon bien vague par beaucoup de chimistes, suivant laquelle certaines réactions sont notablement modifiées par les dimensions des récipients. On peut supposer que c'est un des facteurs de la difficulté bien connue qu'il y a à transposer une réaction d'un petit appareil à une installation plus vaste. Sémenoff a montré expérimentalement que cette influence pouvait être très sensible : pour certaines réactions, il y a pu mettre en évidence l'existence des dimensions « critiques » pour lesquelles il y a brusquement transition d'une allure modérée à l'explosion.

La cinétique peut exploiter cette influence des dimensions absolues des récipients car elle y trouve un nouveau critère expérimental

(\*) Remarquons que dans ces cas, la part homogène de la réaction est étroitement liée à la part hétérogène, contrairement à ce qui se passe pour les réactions exclusivement homogènes dont j'ai parlé précédemment (cf. § 9 et § 11).

des différents types de mécanisme. En effet, dans l'exemple précédent, le diamètre intervient avec la puissance 2, mais dans le même cas (chaînes droites) si la chaîne est à la fois initiée et rompue à la paroi, le diamètre interviendrait à la puissance 1. Pour une chaîne ramifiée initiée en phase gazeuse et rompue à la paroi, le diamètre interviendrait avec une puissance supérieure à 2. La détermination expérimentale de la valeur de cette puissance fournit donc un nouveau moyen d'investigation.

Ainsi donc, à l'heure actuelle, tous les caractères « anormaux » de Van t'Hoff et d'autres encore — induction, écarts à la loi d'Arrhénius, conditions critiques d'explosion, influence des traces, rendement quantique élevé, influence de la paroi et des dimensions absolues des vases — se trouvent expliqués au moins qualitativement.

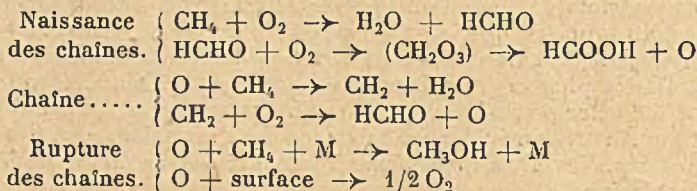
Le travail auquel les cinétistes sont actuellement attachés a pour but d'affiner ces interprétations et d'en obtenir des vérifications quantitatives précises. Ce n'est pas un travail facile car, en outre de la difficulté propre à ce genre d'expériences, le nombre des facteurs dont il faut étudier l'influence devient très grand. D'autre part, les possibilités d'interprétation qui s'offrent sont également très nombreuses, suivant que se trouveront associés tels ou tels régimes d'initiation, de propagation et de rupture des chaînes. Et, si la notion de chaînes est une source très riche d'explications, cette souplesse trouve sa contre-partie dans la difficulté qu'il y a d'établir expérimentalement la valeur d'un schéma proposé.

Aussi à l'heure actuelle, dans ce domaine comme dans les autres, les discussions les plus intéressantes convergent vers un très petit nombre de mécanismes. Je me contenterai de signaler d'un mot les plus importants qui sont :

1) le schéma de Nernst (cf. § 12) (qui n'explique d'ailleurs pas le rôle des traces d'eau qui favorisent la réaction et l'inhibition par les traces d'oxygène).

2) le schéma de Haber (cf. § 12) pour la réaction du gaz tonnant

3) le schéma de Norrish (18) qui permet d'interpréter la combustion lente du méthane et qui est le suivant :



Dans ce schéma, M représente une molécule chimiquement inerte. Je rappelle que l'existence du radical  $\text{CH}_2$  peut être considérée comme actuellement démontrée (Belchetz) : la durée de vie de ce radical est particulièrement longue ( $10^{-1}$  à  $10^{-2}$  sec.).

4) Je signalerai enfin les schémas de Ubbelohde (19) concernant la combustion des hydrocarbures en général.



Je renvoie pour le reste aux ouvrages de Sémenoff (56), de Kassel (6), d'Hinshelwood et Williamson (82) et, dans notre langue, à l'exposé de Prettre (80).

### 13. — CONCLUSION.

J'ai essayé de tracer un tableau schématique mais sincère et à peu près complet de l'état actuel de la cinétique chimique expérimentale. Je n'ai pas voilé les difficultés qui restent grandes. Théoriquement, il nous manque encore une connaissance suffisante du phénomène de choc moléculaire. Expérimentalement, la méthode qui est nécessairement celle des approximations successives est très laborieuse, délicate et lente.

Il reste énormément à faire dans ce domaine, véritable mine de sujets de recherches où la difficulté n'est pas de trouver un problème mais de savoir le choisir parmi beaucoup d'autres. A chaque pas en effet, on rencontre des lacunes, des obscurités, des hypothèses arbitraires et des résultats contradictoires. C'est là le lot de toute science qui évolue et la cinétique chimique est en pleine crise de croissance.

Les progrès sont cependant assez importants pour qu'on puisse bien augurer de l'avenir. Ces quinze dernières années nous ont plus appris sur le mécanisme des réactions que la longue période qui s'étend des premières observations de Wenzel (1777) sur la vitesse de la dissolution des métaux dans les acides aux tout premiers travaux d'Hinshelwood (1925).

Dès maintenant, je crois que la cinétique chimique peut affirmer son importance de trois points de vue.

Du point de vue de la *chimie physique*, cette science se trouve particulièrement bien placée pour faire la liaison entre l'expérience et les spéculations théoriques basées sur les méthodes de la mécanique ondulatoire et de la statistique quantique. Il est difficile de concevoir l'aboutissement de cette œuvre monumentale mais on peut d'ores et déjà prévoir qu'elle transformera du tout au tout l'aspect de la science chimique qui, de science essentiellement analogique et descriptive, est en passe de devenir explicative. Déjà, les travaux qui s'étendent de la loi de Moseley (1913) au principe d'exclusion de Pauli (1925) et qui ont donné une base solide à la classification de Mendeleev, nous le font bien sentir.

Du point de vue de la *chimie pure*, le contraste est extrêmement marqué entre l'état des deux grands problèmes qui dominent la chimie : le problème « statique » ou « global » qui, grâce à la chimie descriptive, aux règles usuelles de valence et surtout à la thermodynamique, est parvenu à un haut degré de perfectionnement, et le problème « cinétique ». Ce sera combler une lacune énorme que de pouvoir répondre à la question fondamentale : « comment se fait la transformation d'un système chimique de l'état initial à l'état final ? » — La somme d'efforts dépensés par les chimistes de Van t'Hoff à nos jours ne fait que souligner l'importance de cette lacune.

Du point de vue de la *chimie appliquée* enfin, la cinétique a déjà trouvé des applications concernant la combustion dans les moteurs, la polymérisation et la catalyse. En règle générale d'ailleurs, l'histoire des sciences nous apprend qu'il n'y a pas de progrès de la connaissance pure qui ne soit plus ou moins dicté par des nécessités pratiques et qui, à plus ou moins longue échéance, n'ait trouvé ses applications. En considérant l'important profit que l'industrie a très vite trouvé dans la théorie des équilibres chimiques, en mesurant la distance qui sépare les mémoires essentiellement mathématiques de W. Gibbs et les réalisations actuelles de la grosse industrie chimique de synthèse, on conçoit facilement les services que pourraient rendre à l'ingénieur des lois théoriques devenues suffisamment simples et maniables, qui permettraient de prévoir la durée des réactions ainsi que les conditions d'accélération et de retardement; le « facteur temps » qui échappe à la thermodynamique nous est encore inaccessible, et à l'usine « le temps, c'est de l'argent ».

## BIBLIOGRAPHIE

- (1) LETORT, « Les conceptions actuelles du mécanisme de la réaction chimique » (n° 509 Généralités et processus élémentaires, n° 510 Analyse de la réaction globale) Coll. Actual. Sci. Hermann Ed., Paris 1937.
- (2) Depuis le congrès de la Société de chimie-physique (Paris, oct. 1925), près d'une dizaine de réunions ont eu lieu, spécialement en Angleterre. Il semble que parmi les plus importantes, les plus récentes soient la réunion de la Faraday Society (Manchester, sept. 1937), dont les rapports et discussions ont été publiés aux Transactions of the Faraday Society (janv. 1938) et une réunion tenue aux Etats-Unis d'Amérique « Symposium on Kinetics of homogeneous réactions », dont les rapports et discussions ont été publiés dans le Journal of chemical physics (Coll. 1939).
- (3) HUNTER, *Proc. Roy. Soc. Lond.*, 1934 (A 144), 386.
- (4) STEACIE et SOLOMON, *J. Chem. Physics*, 1934, 2, 503.
- (5) TOLMANN « Statistical Mechanics », Chemical Catalog Co, New-York, 1927, p. 237.
- (6) KASSEL, « Kinetics of homogeneous gaz reactions » Chemical Catalog Co, New-York, 1932.
- (7) FARKAS, *Z. Elektrochem.*, 1930, 36, 782; *Z. physik. Chem.*, 1930 (B 10), 419. — GREIB et HARTECK, *Z. physik. Chem.*, Bodenstein-Band, 1930, p. 849, cf. sur cette question l'exposé de GUÉRON « Les réactions bimoléculaires » Coll. Actual. Sci., n° 805 Paris, 1939, p. 60.
- (8) LETORT, *C. R.*, 1934, 199, 351, 1617; *J. chim. phys.*, 1937, 34, 265.
- (9) KÜCHLER et LAMBERT, *Z. phys. chem.*, 1937 (B 27), 285.
- (10) GAY et TRAVERS, *Trans. Far. Soc.*, 1939, 35, 868.
- (11) VAN T'HOFF « Leçons de chimie physique », Paris, 1898, 1, 197.
- (12) LETORT, *J. Chim. Phys.*, 1937, 34, 206.
- (13) HINSHELWOOD et HUTCHINSON, *Proc. Roy. Soc. Lond.*, 1926 (A 111), 380.
- (14) FLETCHER et HINSHELWOOD, *Proc. Roy. Soc. Lond.*, 1933 (A 146), 41.
- (15) KASSEL, *J. Phys. Chem.*, 1930, 34, 1166.
- (16) HINSHELWOOD « Kinetics of chemical change in gaseous systems », Oxford Clarendon Press, 3<sup>e</sup> éd., 1933.
- (17) BONE, TOWNEND, « Flame and combustion in gases », Londres, 1927. — BONE, Rapports du 5<sup>e</sup> Conseil Solvay de Chimie, 1935, p. 119.
- (18) NORRISH, *Proc. Roy. Soc. Lond.*, 1935 (A 150), 36; NORRISH et FOORD, *ibid.*, 1936 (A 157), 503.



- (19) UBBELOHDE, *Proc. Roy. Soc. Lond.*, 1935 (A 152), 354, 378.
- (20) V. HENRI et WOLFF, *J. phys. et radium* 1929, 10, 81.
- (21) CORDES et SCHENCK, *Trans. Far. Soc.*, 1934, 30, 31.
- (22) Rapports et discussions du « Meeting of the Faraday Society on Free Radicals », *Trans. Far. Soc.*, 1934, 30, 1 à 230. — DARMOIS, *Bull. Soc. Chim.*, 1935 (5 II), 2053.
- (23) Cf. concernant HO, la revue d'ensemble récente de G. von ELBE et B. LEWIS, *J. Chem. Physics*, 1939, 7, 710.
- (24) BODENSTEIN, Rapport du V<sup>e</sup> congrès Solvay de Chimie, 1935, p. 5.
- (25) PANETH et HOFBIDTZ, *Ber.*, 1929, 62, 1335; PANETH et LANTSCH, *Ber.*, 1931, 64, 2702; PANETH et HERZFELD, *Z. Elektrochem.*, 1931, 37, 577.
- (26) F. O. RICE et collaborateurs. Collection, *J. Am. Chem. Soc.*, 1931-1936; *Chem. Rev.*, 1932, 10, 135; *ibid.*, 1935, 17, 53; *Trans. Far. Soc.*, 1934, 30, 152.
- (27) F. O. RICE et K. K. RICE « Aliphatic free radicals » John Hopkins Press, 1935.
- (28) HORN, POLANYI et STYLE, *Trans. Far. Soc.*, 1934, 30, 189.
- (29) PATAT et SACCHSE, *Nach. Gesell. Wiss. Göttingen Math. Physik*, Klasse Fachgruppe III, 1935, 1, 41; *Z. physik. Chem.*, 1935 (B 31), 105.
- (30) BURTON, RICCI et DAVIS, *J. Am. Chem. Soc.* 1940, 62, 265.
- (31) BELGHEZ, *Trans. Far. Soc.*, 1934, 30, 170.
- (32) Cf. concernant le radical CH<sub>3</sub>, la revue d'ensemble récente de BARROW, PEARSON et PURCELL, *Trans. Far. Soc.*, 1939, 35, 880.
- (33) BODENSTEIN, *Z. physik. Chem.*, 1933 (B 20), 451.
- (34) M. LETORT, *C. R.*, 1933, 197, 1042; *ibid.*, 1935, 200, 312; *J. Chim. Phys.*, 1937, 34, 438.
- (35) F. O. RICE et HERZFELD, *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, 56, 284.
- (36) THOMPSON et HINSHELWOOD, *Proc. Roy. Soc. Lond.*, 1929 (A 124), 219.
- (37) FORD et NORRISH, *Proc. Roy. Soc. Lond.*, 1935 (A 152), 196.
- (38) ALLEN et SICKMANN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, 56, 1251, 2033.
- (39) Cf. SCHUMACHER, *Angew. Chem.*, 1937, 50, 483 et HINSHELWOOD, *J. Chem. Soc.*, 1939, p. 1203.
- (40) BAIRSTOW et HINSHELWOOD. *J. Chem. Soc.*, 1933, p. 1147 et 1155.
- (41) FAULL et ROLLEFSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, 58, 1755.
- (42) Cf. spécialement STAVELY et HINSHELWOOD, *J. Chem. Soc.*, 1937, p. 1568; *Trans. Far. Soc.*, 1939, 35, 845.
- (43) Cf. SACCHSE, *Z. physik. Chem.*, 1934 (B 24), 429.
- (44) TAYLOR et BURTON, *J. Chem. physics*, 1939, 7, 414; DAVIS et BURTON, *ibid.*, p. 1075.
- (45) POLANYI, « Atomic reactions » William and Norgate Ed. Londres, 1933.
- (46) AUDUBERT et collaborateurs, *C. R.*, 1933, 196, 1883; *C. R.*, 1936, 202, 131, 1047, 1504.
- (47) AUDUBERT et RALEA, *C. R.*, 1939, 208, 983.
- (48) CREMER et POLANYI, *Z. physik. Chem.*, 1933 (B 21), 459.
- (49) AUDUBERT et MURAOUR, *C. R.*, 1937, 204, 431; AUDUBERT, *C. R.*, p. 1192; AUDUBERT et MATTLER, *C. R.*, 1938, 206, 1639.
- (50) MORLWYN-HUGHES, « The kinetics of reactions in solutions » Oxford Clarendon Press, 1933.
- (51) HINSHELWOOD, *Bull. Soc. Chim.*, 1935 (5 II), 1786.
- (52) Cf. par exemple : PEASE, *J. Am. Chem. Soc.*, 1928, 50, 1779.
- (53) Cf. par exemple : LETORT, *J. chim. phys.*, 1937, 34, 265.
- (54) ALYBA et HABER, *Z. physik. Chem.*, 1930 (B 10), 193.
- (55) DANIELS et VELTMANN, *J. Chem. physics*, 1939, 7, 756; PEASE, *ibid.*, p. 749.
- (56) SEMENOFF, « Chemical kinetics and chain reactions » Oxford Clarendon Press, 1935.

- (57) GUÉRON « Les réactions bimoléculaires » Coll. Actual. Sci., n° 805 Hermann Ed., Paris, 1939.
- (58) WINKLER et HINSHELWOOD, *Proc. Roy. Soc. Lond.*, 1935 (A 149), 355.
- (59) CHRISTIANSEN, Kongel. Danske Videnskab. Selskab., *Math., phys.*, 1919, 1, 14.
- (60) HERZFELD, *Z. Elektrochem.*, 1919, 25, 301; *Ann. Physik*, 1919, 59, 635.
- (61) POLANYI, *Z. Elektrochem.*, 1920, 26, 50.
- (62) SEDDON et TRAVERS, *Proc. Roy. Soc. Lond.*, 1936, (A. 156), 284; TRAVERS, *Trans. Far. Soc.*, 1937, 33, 735.
- (63) HINSHELWOOD, FLETCHER, VERHOEK et WINKLER, *Proc. Roy. Soc. Lond.*, 1934, (A 156), 327.
- (64) LEIGHTON et MORTENSEN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1935, 58, 448.
- (65) VERHOEK, *Trans. Far. Soc.*, 1935, 31, 1527.
- (66) LETORT, *C. R.*, 1936, 202, 491; *J. Chim. phys.*, 1937, 34, 312.
- (67) SMITH, *Trans. Far. Soc.*, 1939, 35, 1328.
- (68) LETORT et PAUWEN, *Bull. Soc. Roy. Sci. Liège*, 1936, p. 163.
- (69) LETORT, *J. Chim. phys.*, 1937, 34, 355.
- (70) F. O. RICE, JONHSTON et EVERING, *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, 54, 3529.
- (71) F. O. RICE et JONHSTON, *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, 56, 214.
- (72) LEERMAKERS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, 56, 1537.
- (73) BARAK et STYLE, *Nature*, 1935, 135, 307.
- (74) V. HENRI, *C. R.*, 1934, 199, 848.
- (75) GOLDFINGER, LASAREFF et LETORT, *C. R.*, 1935, 200, 1593.
- (76) VON MÜFFLING et MARSS, *Z. Elektrochem.*, 1938, 44, 428.
- (77) AKEROYD et NORRISH, *J. Chem. Soc.*, 1936, p. 890.
- (78) STAVELEY et HINSHELWOOD, *J. Chem. Soc.*, 1936, p. 818; 1937, p. 1568.
- (79) JAIN et TAYLOR, *J. Chem. physics*, 1939, 7, 470.
- (80) PRETTE « Les réactions en chaînes » Coll. Actual. Sci., n° 425 et 428; Hermann Ed., Paris, 1936.
- (81) KOWALSKY, *Phys. Z. Sowjetunion*, 1932, 1, 595; 1933, 4, 723.
- (82) HINSHELWOOD et WILLIAMSON « Reaction between hydrogen and oxygen », Oxford Clarendon Press, 1934.
-



## EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 11 JUILLET 1941.

*Présidence de M. R. DELABY, Secrétaire général.*

Le procès-verbal de la séance précédente est adopté.

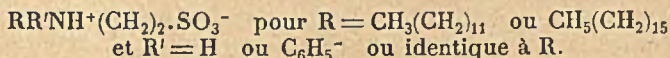
Est nommé membre, M. JARRIJON.

Est présenté et nommé membre : M. GINIEWSKI (Isidore, Otto), 1, rue du Commerce, à Montpellier (Hérault), présenté par MM. LAFITTE et MOUSSERON.

La Société a reçu les ouvrages suivants :

*Carburants et lubrifiants nationaux*, par Ch. BERTHELOT, avec la collaboration de Ph. LECHERES et A. HOT, Paris, Dunod et C<sup>ie</sup>, 1941.*La tourbe, un carburant, un engrais*, par Ch. BERTHELOT. Préface de A. KLING, Directeur du Laboratoire municipal de Chimie de la Ville de Paris, Dunod et C<sup>ie</sup>, Paris, 1941.M. MARSCHALK demande l'ouverture du pli cacheté n° 788 déposé le 17 juin 1939 et intitulé *Synthèse de dérivés aromatiques polynucléaires à structure linéaire*. Ce pli cacheté sera publié dans un prochain bulletin.M. RUMPF expose ses « *Recherches sur quelques acides alcoyl-aminoéthyl-sulfoniques de poids moléculaire élevé* ».

En milieu alcalin, l'alcoylation directe de la taurine ou de la phényltaurine a fourni des dérivés substitués à l'azote par de longues chaînes aliphatiques :

Ces molécules amphotères, chimiquement bien définies, sont stables et très émulsives en présence de bases ou d'acides forts. Vers  $p_H$  7, elles présentent une solubilité dans l'eau froide et un pouvoir émulsif pratiquement nuls.L'acide *bis*-dodécylaminoéthylsulfonique, les acides *mono* et *bis*-hexadécylaminoéthylsulfoniques et, à un moindre degré, l'acide dodécylphénylaminoéthylsulfonique peuvent être dissous, non seulement dans les corps gras, mais aussi dans le benzène, particularité exceptionnelle pour des électrolytes. La découverte de molécules amphotères simples, solubles dans un liquide non polaire,

permet d'envisager diverses applications physico-chimiques ou pharmacologiques.

C'est dans ce but qu'en collaboration avec M<sup>llo</sup> R. Kwas, l'auteur met actuellement au point quelques méthodes de préparation qui fourniront, à l'état pur, plusieurs types d'acides aminosulfoniques laurylés ou cétylés :

- 1° A partir d'amines possédant une longue chaîne hydrocarbonée;
- 2° A partir de la taurine ou de l'acide sulfanilique;
- 3° A partir des alcoyléthanolamines supérieures.

Ces derniers composés sont purifiables par distillation sous une pression de l'ordre du millimètre de mercure; ils possèdent, eux aussi, des propriétés superficielles remarquables.

M. Didier BERTRAND communique « *Sur le dosage du vanadium chez les végétaux: I. Recherches spectrographiques, II. Emploi de la réaction à l'eau oxygénée, III. Emploi du cupferron et méthode de dosage* » et « *Sur la diffusion du vanadium dans la terre arable* ».

I. *Recherches spectrographiques.* — La méthode de l'arc entre charbons, très sensible n'est pas applicable à la recherche du vanadium dans les cendres de végétaux, parce que non seulement tous les charbons contiennent de ce métal, mais encore les raies de celui-ci sont considérablement renforcées lorsqu'on analyse des sels alcalins. La méthode des sels fondus de Gramont ne présente pas cet inconvénient et sa sensibilité: de l'ordre de  $2 \cdot 10^{-6}$  environ du poids de cendre (avec un minimum de 0,3 g de cendre) est en général suffisante.

II. *Emploi de la réaction à l'eau oxygénée.* — Avec un écran bleu et un colorimètre à cellules photoélectriques, il est possible de doser jusqu'à la quantité minimum de 3 gamma de vanadium. Mais par suite de la présence générale du titane chez les végétaux, il devient nécessaire d'opérer en présence du fluorure de sodium. On ne peut plus alors doser qu'un minimum de 5 gamma de vanadium. L'étude de la courbe d'absorption montre que les circonstances les plus favorables sont vers 4.500 Å ou vers 3.900 Å.

III. *Emploi du cupferron et méthode de dosage.* — Pour des  $p_H$  compris entre 3,5 et 1,5 le chloroforme extrait intégralement le vanadium d'une solution dans laquelle on a ajouté du cupferron. Si le milieu ne contient pas d'oxydant énergique, le chloroforme se colore en rouge, pour virer au jaune, puis au vert. La coloration jaune est assez stable pour permettre en utilisant un colorimètre à cellules photoélectrique de doser jusqu'à la quantité minimum de 0,4 gamma de V jusqu'à des concentrations de  $1 \cdot 10^{-9}$ . Le fer, le titane et le cérium qui gênent sont éliminés par l'ammoniaque en présence d'eau oxygénée. Le cuivre est éliminable par l'hydrogène sulfuré. Dans le cas des cendres de végétaux il faut faire une extraction préalable du V par le cupferron à  $p_H$  1,8 comme pour le Mo (*Bull. Soc. Chim.*, 1939 (5), 6, 1676). La méthode permet de doser jusqu'à la limite inférieure de 0,002 mg de V dans 100 g de matière sèche.



La méthode de dosage du vanadium dans les végétaux décrite dans ce bulletin est applicable aux terres. L'analyse de 20 échantillons d'origines et de natures très diverses a donné des chiffres variant de 3,1 à 68 mg de métal par Kg de sol.

SÉANCE DU VENDREDI 24 OCTOBRE 1941.

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

Le procès-verbal de la séance précédente est adopté.

Sont présentés pour être nommés membres :

M. SAITO (Eiichi), 11, rue de Clermont, Aubière (Puy-de-Dôme), présenté par MM. P. LAURENT et FROMAGEOT.

M. TSATSAS (Georges), Assistant à la Faculté des Sciences d'Athènes, Institut de Chimie de Montpellier (Hérault), présenté par M<sup>lle</sup> CAUQUIL et M. CALAS.

M. GUIER (Henri), Agrégé de l'Université, Docteur ès sciences physiques, Professeur au Lycée de Montpellier (Hérault), présenté par MM. GAY et CARRIÈRE.

M. DEUTCH (William), Ingénieur chimiste, Établissements Torillon, 11, rue Montlosier, Clermont-Ferrand (Puy-de-Dôme), présenté par MM. KIRMANN et LAURENT.

M. GILLY (Pierre), Ingénieur chimiste, Riou-Courourd, route de Nice, Grasse (A.-M.), présenté par MM. IGOLEN et BRUN.

M. AUBERT (Jean) et M. TROUILLOUX (Antoine), Ingénieurs à la Société d'Électro-Chimie d'Ugine, Usine des Clavaux de la Société d'Électro-Chimie d'Ugine (Isère), présentés par MM. PAINVIN et JOLIBOIS.

LABORATOIRE DE CHIMIE C DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS, 1, rue Victor-Cousin, Paris (5<sup>e</sup>), présenté par MM. VOLKRINGER et G. CHAMPETIER.

Les plis cachetés suivants ont été déposés : le 17 septembre par M. LESPAGNOL et M<sup>lle</sup> BAR (834); le 17 septembre par MM. LESPAGNOL et BERTRAND (n° 835); le 13 octobre par M. NORMANT (n° 836).

Le PRÉSIDENT fait part des décès de Paul SABATIER et de Georges CHAVANNE dans les termes suivants :

Depuis sa dernière réunion, la Société chimique a perdu deux de ses membres qui l'honoraient le plus : Paul SABATIER et Georges CHAVANNE.

A la veille de la guerre, dans ce qui devait être notre dernière grande manifestation avant la tourmente, nous avons la bonne fortune d'entendre, dans cette salle même, Paul SABATIER nous exposer l'origine et le développement de ses si célèbres travaux sur la catalyse par le nickel.

Par la force, la clarté, la tenue de son exposé, SABATIER étonna et charma un auditoire qui fit au célèbre vieillard la plus chaude ovation. Ce fut aussi la dernière conférence de SABATIER qui sut être, durant sa vie, à la fois un professeur de très grande classe dont l'influence fut grande sur la formation d'une riche pléiade de chimistes (c'est lui qui créa l'Institut chimique de Toulouse) et un savant universellement connu, dont le nom reste attaché au mot de « catalyse » qui domine un des chapitres les plus importants de la chimie moderne.

Paul SABATIER est né à Carcassonne le 5 novembre 1854. Reçu en 1874 à la fois à l'École Polytechnique et à l'École Normale, il opte pour cette dernière. Il en sort en 1877 agrégé de physique avec le n° 1. Après une année d'enseignement au Lycée de Nîmes, il revient à Paris comme préparateur de Berthelot.

C'est sous la direction de ce grand maître qu'il fait sa thèse de doctorat sur les sulfures métalliques. Reçu docteur en 1880, il est nommé maître de conférences à la Faculté des sciences de Bordeaux. C'est de là qu'il vient, en 1882, comme chargé de cours à la Faculté des sciences de Toulouse, qu'il ne devait plus quitter jusqu'à sa mort, repoussant, pour y rester, toute offre de nomination à Paris.

Ses collègues l'ont nommé Doyen en 1905 et il a rempli cette charge presque jusqu'à la retraite.

L'œuvre de SABATIER est très variée, touchant à la chimie physique par des études de thermochimie et de spectres d'absorption, à la chimie minérale par ses travaux sur les sulfures, sur les oxydes de l'azote et sur les nitrures; mais c'est surtout au développement moderne de la chimie organique que se trouve associé le nom de Paul SABATIER.

Quand un chimiste parle de la catalyse, ce moyen qui est venu si étonnamment rajeunir les méthodes de la chimie, il ne peut pas ne pas penser à SABATIER qui en a été le principal « inventeur », et qui en a montré, particulièrement en chimie organique, l'extraordinaire fécondité.

Le Prix Nobel de chimie de 1912 était accordé, pour ces travaux sur la catalyse, à SABATIER; il partageait ce prix avec une autre gloire de la chimie française, GRIGNARD.

Je ne puis développer ici l'œuvre considérable de SABATIER; une notice détaillée lui sera consacrée dans le *Bulletin*, mais je dois exprimer ici le deuil profond qu'est, pour la chimie française, la disparition de ce grand savant et dire à la famille du disparu la grande part que la Société chimique prend à sa peine.

Georges-Charles CHAVANNE, né le 9 octobre 1875 dans une petite ville du Doubs, était reçu à l'École Polytechnique et à l'École Normale en 1895. Lui aussi optait pour cette dernière école.

Après son agrégation, il reste à l'École Normale comme agrégé-préparateur de chimie et y prépare sa thèse de doctorat qu'il passe en 1904.

CHAVANNE accepte alors d'aller, comme chargé de cours, à



l'Université de Bruxelles. Il y a un grand mérite pour un jeune savant qui a sa carrière universitaire toute tracée, toute assurée en France, à quitter sa patrie pour aller à l'étranger; même dans un pays aussi près du nôtre à tous les points de vue, que l'est la Belgique, pour défendre le renom et assurer le rayonnement de la science française. CHAVANNE accepte cette mission qu'il poursuit jusqu'à sa mort, gagnant le respect et la sympathie profonde de ses collègues et de ses disciples belges.

CHAVANNE fit à l'Université de Bruxelles une carrière brillante. Professeur ordinaire en 1910, il est nommé Président de la Faculté des sciences en 1920, ce qui ne l'empêche pas, pendant la guerre de 1914, de venir faire, en France, tout son devoir militaire.

Je ne puis songer à développer ici l'œuvre chimique considérable de notre collègue; une notice, qui sera écrite par M. DUCLAUX, lui sera consacrée.

Je rappellerai seulement les distinctions honorifiques que lui valurent ses travaux et ses services.

Croix de guerre en 1915; Chevalier de la Légion d'Honneur en 1919; Officier en 1923; Officier de l'Ordre Belge de la Couronne en 1921; Commandeur de l'Ordre de Léopold en 1939.

CHAVANNE a présidé la Société chimique de Belgique de 1914 à 1920.

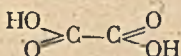
Il était membre de l'Académie Royale de Belgique en 1923.

Nous vîmes CHAVANNE, arrivant de Bruxelles en mai 1940. L'exode sur Bordeaux et de là sur la Savoie ne put qu'aggraver un état de santé déjà très mauvais. Il était cependant hanté, après l'armistice, par ce qu'il regardait comme son devoir de rejoindre son poste à Bruxelles. Mais l'autorisation ne lui en est donnée qu'en juillet dernier. Malgré son état de faiblesse extrême, il entreprend le voyage et parvient à Bruxelles le 14 juillet. Il décédait le 29 juillet à son poste.

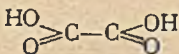
Tous ceux qui ont connu, comme j'en ai eu le bonheur, cet homme droit, simple, énergique et patriote, ce savant étonnant que fut CHAVANNE ont appris avec une très profonde tristesse sa disparition.

M. Cl. DUVAL, au nom de M. LECOMTE et au sien, expose de « *Nouvelles idées sur la structure des acides oxaliques et des oxalates* ».

L'alternance des spectres Raman et d'absorption infra-rouges de l'acide oxalique ordinaire, monoclinique, laisse prévoir que ce dernier a une configuration trans



La déshydratation et la réhydratation systématiques de ce dernier ont permis de mettre en évidence par son spectre d'absorption infra-rouge, puis d'*isoler* à l'état solide, l'isomère attendu, l'acide oxalique cis



Présentation de ce nouvel acide. Ses propriétés. Le suint du mouton contient de l'acide cis; les plantes renferment un mélange de cis et de trans.

Le passage de l'une des formes dans l'autre.

Étude des deux acides oxaliques anhydres.

Seul, l'acide cis donne un anhydride jusqu'ici inconnu des chimistes.

Étude d'une cinquantaine d'oxalates simples et complexes et identification de leurs bandes d'absorption infra-rouges.

Analogies entre les groupements  $C_2O_4$  et  $N_2O_4$ . Conséquences.

Nouvelle méthode pour la distinction entre un sel double et un complexe effectuée avec 1/10 mg. de substance.

Un cas d'isomérisie jusqu'ici inexplicé dans la chimie des complexes: celui des deux formes, claire et sombre, des platooxalates de Vèzes et Blondel.

M. L. DOMANGE communique sur le *Dosage du fluor à l'état de fluorure de bismuth*.

Le fluorure de bismuth se présente sous la forme d'un solide blanc, non gélatineux dans les conditions de l'analyse, se séparant facilement par filtration.

En respectant le mode opératoire indiqué, sa solubilité est négligeable.

Son poids moléculaire élevé est particulièrement favorable (coefficient analytique: 0,21428).

La précipitation se fait à froid à l'aide d'une solution acétique de nitrate de bismuth. Le fluorure est séché à 100°-105° puis pesé.

Le dosage est impossible en présence de certains ions tels que:  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $SO_4^{--}$ ,  $PO_4^{---}$ .

---

SÉANCE DU 14 NOVEMBRE 1941.

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

Le procès-verbal de la séance précédente est adopté.

Sont nommés membres de la Société:

MM. SAITO, TSATSAS, GUITER, DEUTCH, GILLY, AUBERT et le LABORATOIRE DE CHIMIE C de la FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

Sont présentés pour être nommés membres de la Société:

M. FAVRO (Léon), Étudiant de l'École de Chimie de Marseille, 24, rue d'Endoume, à Marseille, présenté par MM. IGOLEN et BRUN.

M. JACQUÉ, Maître de conférences de l'École Polytechnique et



Directeur du Comité d'organisation des Carburants et Lubrifiants de synthèse au Ministère de la production industrielle, 88 bis, boulevard La Tour-Maubourg, Paris (7<sup>e</sup>), présenté par MM. DUBRISAY et CHAUDRON.

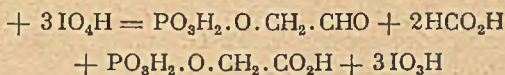
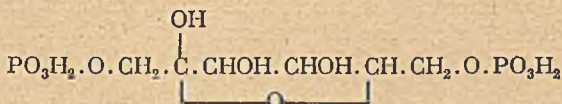
MM. GUILLEMIN et DE LA CLERGERIE, anciens élèves de l'École Polytechnique, 17, rue Descartes, Paris (5<sup>e</sup>), présentés par MM. DUBRISAY et CHAUDRON.

Le pli cacheté suivant a été déposé : le 26 octobre par M. BOUILLOT (n° 837).

La Société a reçu l'ouvrage suivant : *Synthèses à partir des dérivés dichloroalcoylés de l'anisol*, par M. M. ANGLADE, Docteur ès sciences, Bordeaux, 1940.

M. J. COURTOIS expose *l'action de l'acide periodique sur l'acide hexose diphosphorique*.

En milieu acide et à la température ordinaire l'hexosediphosphate est oxydé par trois molécules d'acide periodique, il se forme deux molécules d'acide formique, une d'acide phosphoglycolique et une de diosephosphate (ester phosphorique de l'aldéhyde glycolique).



L'auteur a pu confirmer cette équation par diverses déterminations analytiques ainsi que par l'isolement et l'identification des trois corps formés.

L'oxydation périodique de l'hexosediphosphate permet de confirmer la constitution attribuée à ce corps.

M. G. CHAUDRON, en son nom et celui de M. L. MOREAU, fait une communication sur la *Diffusion de l'hydrogène dans les métaux à la température ordinaire*.

Les métaux dissolvent de l'hydrogène en quantité importante. Ce chargement se fait uniquement par l'hydrogène atomique. Dans le réseau métallique, l'hydrogène se trouve sous forme de protons qui à cause de leur petitesse présentent une grande mobilité. Les auteurs ont fait de nouvelles expériences sur l'influence du courant électrique sur le cheminement des protons. Application à l'étude de la structure des métaux.

SÉANCE DU VENDREDI 28 NOVEMBRE 1941.

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

Le procès-verbal de la séance précédente est adopté.

Sont nommés membres de la Société :

MM. FAVRO, JACQUE, GUILLEMIN, DE LA CLERGERIE.

Sont présentés pour être nommés membres de la Société :

M. NICOLAS (Louis), Ingénieur aux Établissements KUHLMANN, Usine d'Oissel (Seine-Inférieure), présenté par MM. DUCHEMIN et BERR.

MM. WENDLING (René) et RINDERKNECHT (Jean), Ingénieurs aux Établissements KUHLMANN, Usine de Villers (Oise), présentés par MM. DUCHEMIN et BERR.

M. CHATELET (Marcel), Agrégé des Sciences physiques, Chef de Travaux à la Faculté des sciences de Paris, Institut de chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris (5<sup>e</sup>), présenté par MM. HACKSPILL et G. CHAMPETIER.

La Société a reçu l'ouvrage suivant : *Le bois, matière première de la Chimie moderne* (Collection l'Actualité technique), par M. A. GUILLEMONAT, préface de M. G. DUPONT, Professeur à la Sorbonne, 1 vol. Dunod et C<sup>ie</sup>, Paris, 1941.

M. GUILLEMONAT, en son nom et celui de M. P. TRAYNARD, fait une communication « sur la lignine dite » originelle « et l'éthanol-lignine d'épicéa ».

La lignine dite « originelle » obtenue par Brauns, par simple extraction du bois à l'alcool, a été reproduite. Les données analytiques concordent et plaident par suite en faveur d'un corps pur. Elles sont, par contre, en désaccord avec la formule proposée par Brauns. L'action du sulfocyanogène a montré qualitativement l'existence de liaisons éthyléniques. Sur l'éthanol-lignine obtenue par les procédés habituels, il a été effectué les dosages des groupes méthoxyles et éthoxyles, ainsi qu'une cryoscopie dans le camphre. Les résultats analytiques, qui restent constants quelle que soit la durée de l'éthanololyse, s'accordent parfaitement avec la formule :



L'introduction du groupement éthoxyle lors de l'éthanololyse du bois est donc plus importante qu'on ne le supposait jusqu'alors, et l'étude de la lignine résiduelle montre par ailleurs que ce traitement modifie considérablement le bois.



M. BUU-HOI, en son nom et celui de M. P. CAGNIANT, communique « sur une nouvelle synthèse du phticol et une classe nouvelle de phénanthrène-quinones ».

Les auteurs, au cours d'une étude générale sur l'énolisation des cyclanones, ont appliqué la réaction d'Ehrlich et Sachs (condensation des *p*-nitrosodialcoylanilines avec les groupes — CH<sub>2</sub> —) à des tétralones substituées et des tétanthrénones simples ou substituées. Deux résultats pratiques intéressants ont été obtenus :

- 1° Une nouvelle synthèse totale du phticol, constituant anti-hémorragique du bacille de Koch;
- 2° La synthèse de paraquinones du phénanthrène.

M. RAYMOND-HAMET expose ses travaux « sur l'ibogaïne »

Bien que le principal alcaloïde cristallisé du *Tabernanthe Iboga* BAILLON, désigné presque simultanément sous les noms d'ibogaïne et d'ibogine, soit utilisé en thérapeutique humaine, on ne sait rien de sa constitution moléculaire et sa formule brute elle-même est controversée.

L'auteur a pu préparer un chlorhydrate d'ibogaïne en cristaux blancs dont le pouvoir rotatoire est de — 37° dans l'eau et de — 67° dans le méthanol, et dont les valeurs microanalytiques ne permettent pas de décider entre les deux formules :



L'ibogaïne est une base indolique monométhoxylée dans laquelle on n'a pu mettre en évidence ni hydroxyle phénolique ni groupement dioxyméthylène.

---

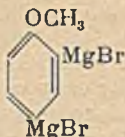
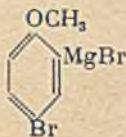
Société Chimique de France. — Section de Bordeaux.

---

*Carbonatation anormale des magnésiens du dibromo-2.4-anisol*  
par M. Marcel PATY.

(10-7-1941)

Dans une communication antérieure (*Bull. Soc. Chim.* (5), 1939, 6, 1301; Thèse Paris 1940), j'ai signalé que l'on pouvait préparer facilement les deux combinaisons magnésiennes (mono- et di-) du dibromo-2.4 anisol.



Il suffit d'entraîner la réaction au moyen de  $C_2H_5Br$ , et d'agiter en opérant dans une atmosphère d'hydrogène et en chauffant pendant 2 heures au bain-marie tiède. On obtient ainsi 64 0/0 de monomagnésien et 18,5 0/0 de di-magnésien. Le rendement en di-magnésien peut être porté à 51,5 0/0 contre 32 0/0 en monomagnésien, en ayant recours à la méthode d'entraînement de Grignard.

Ces rendements avaient été déterminés par l'*hydrolyse*. Celle-ci conduit: d'une part, au para-bromo-anisol ( $Eb_{16} = 99-101^\circ$ ;  $n_D^{20} = 1,5640$ ;  $d_4^{20} = 1,494$ ), correspondant au mono-magnésien résultant de l'action du magnésium sur le brome fixé en ortho par rapport à  $-OCH_3$ ;

d'autre part, à l'anisol ( $Eb_{17} = 53-54^\circ$ ;  $n_D^{21} = 1,5490$ ), correspondant au di-magnésien.

L'*oxydation* donne de l'anisol, du *p*-bromo-anisol, du bromo-4-gaïacol, et une huile brune qui doit provenir d'une décomposition du diphénol que l'on devrait obtenir.

Le bromo-4-gaïacol cristallise de l'éther de pétrole en prismes hexagonaux aplatis,  $F = 66^\circ$ . Hydrogéné en présence de nickel de Raney et de potasse, suivant la méthode que j'ai exposée antérieurement (*Bull. Soc. Chim.* (5), 1939, 1, 1600; Thèse Paris 1940); il perd son brome en donnant le gaïacol, cristallisant mal de l'alcool, à odeur caractéristique,  $F. 30-32^\circ$ , alors que la monométhyl-hydroquinone cristallise de l'eau en lamelles irisées,  $F. 53^\circ$ . L'oxhydrile est donc bien fixé en ortho par rapport à  $-OCH_3$ , et le magnésium agit donc d'abord sur l'atome de brome le plus actif, qui, on le sait, est en ortho par rapport à  $OCH_3$ .

Quant à la *carbonatation*, elle s'était révélée anormale: au lieu de donner l'acide bromo-5 méthoxy-2 benzoïque (aiguilles de l'eau,  $F. 119^\circ$ ), et l'acide méthoxy-4 iso-phthalique (aiguilles de l'eau,  $F. 261^\circ$ ), elle m'avait conduit à un seul corps à fonction acide, cristallisant du mélange éther-chloroforme en aiguilles très fines,  $F. 223-224^\circ$ , ayant une forte odeur de gaïacol. A partir de 53,4 grammes (1/5 molécule) de dibromo-2.4 anisol, que l'on opère de façon à avoir prépondérance du mono- ou du di-magnésien, on obtient 25 g de ce corps dont je n'avais pas encore réalisé l'identification.

Des dosages de brome ( $Br\ 0/0 = 34,26$ ), de méthoxyle ( $OCH_3\ 0/0 = 13,48$ ) et un indice d'acide ( $1_a = 239,1$ ), nous avaient conduit à admettre que nous avions affaire à un isomère de l'acide bromo-5 méthoxy-2 benzoïque (calculé pour  $C_8H_7O_3Br$ :  $Br\ 0/0 = 34,63$ ;  $OCH_3\ 0/0 = 13,42$ ;  $1_a = 242,4$ ).

Enfin, par hydrogénation en présence de nickel de Raney et de potasse, nous avons obtenu un acide ne contenant plus de brome; il se sublime, et cristallise de l'alcool et de l'eau en aiguilles  $F. 183-184^\circ$ . C'est l'acide méthoxy-4-benzoïque, ou acide anisique.

Le groupement  $-COOH$  se trouve donc placé en para par rapport à  $-OCH_3$ ; et, par conséquent, le produit de la carbonatation des magnésiens du dibromo-2.4-anisol est l'acide bromo-3-méthoxy-4-benzoïque, ou acide bromo-3-anisique.





Ce résultat semblerait donc démontrer que, dans ce cas, le magnésium agit d'abord sur le brome situé en para par rapport à OCH<sub>3</sub>, et non sur celui fixé en ortho qui doit être normalement le plus actif, ainsi que l'ont d'ailleurs prouvé l'hydrolyse et l'oxydation.

Nous n'avons pas encore trouvé une explication satisfaisante de ce fait. Quoi qu'il en soit, la carbonatation des magnésiens du dibromo-2.4-anisol donne lieu à une anomalie d'un type non encore signalé, alors que leur oxydation et leur hydrolyse se produisent de façon normale.

*Préparation de dérivés bromés du méthoxy-2 naphthalène ;*  
par R. QUELET et M. PATY.  
(10.7.1941.)

Après avoir rappelé les méthodes de préparation du bromo-1 méthoxy-2 naphthalène, du dibromo-1.6 méthoxy-2 naphthalène et du bromo-6 méthoxy-2 naphthalène, méthodes basées sur la méthylation des bromonaphtols correspondants, les auteurs indiquent les résultats qu'il sont obtenus dans la bromuration directe du  $\beta$ -naphtolate de méthyle.

En traitant cet éther-oxyde par une proportion équimoléculaire de brome, au sein de l'acide acétique, on obtient le bromo-1 méthoxy-2 naphthalène (C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>OBr) avec un rendement de 95 0/0. Le produit se présente en aiguilles blanches (alcool) fondant, comme l'indique la littérature, à 84-85°.

La bromuration, effectuée dans le sulfure de carbone et en présence d'eau, donne de moins bons résultats et le rendement en dérivé bromé ne dépasse guère 75 0/0.

En utilisant deux molécules de brome pour une molécule de  $\beta$ -naphtolate de méthyle, on aboutit au dibromo-1.6 méthoxy-2 naphthalène (C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>OBr<sub>2</sub>), lamelles (alcool) F. 102-103°. Là encore, le solvant de choix est l'acide acétique; il permet d'obtenir un rendement de 80 0/0, tandis qu'en présence d'eau et de sulfure de carbone, on observe une résinification importante.

Des essais de déshalogénéation partielle, tentés dans le but de passer du dibromo-1.6 méthoxy-2 naphthalène au dérivé monobromé en 6, n'ont pas donné de résultats positifs. Vis-à-vis des agents de réduction habituels, les deux atomes de brome ne manifestent pas de différence notable d'activité et disparaissent en même temps. La seule méthode permettant d'obtenir le bromo-6 méthoxy-2 naphthalène reste celle qui consiste à métyler le naphtol correspondant, lequel a été préparé par déshalogénéation partielle des dibromo-1.6 et 3.6- $\beta$ -naphtols (Armstrong et Davis, *Chem. N.*, 1896, 79, 39; Lesser et Gad, *Ber dtsh. Chem. Ges.*,

1923, 56, 963; Jakes, *Coll. Trav. Chim.*, Tchécoslovaquie, 1929, 1, 245).

*Chlorométhylation du bromo-1 méthoxy-2 naphthalène ;*  
par R. QUELET et M. PATY.

(10.7.1941.)

En traitant par le gaz chlorhydrique un mélange de bromo-1 méthoxy-2 naphthalène, de formol et d'acide acétique, les auteurs obtiennent, avec un rendement de 60 0/0, un dérivé chlorométhylé auquel l'analyse assigne bien la formule  $C_{12}H_{10}OClBr$ . C'est vraisemblablement le bromo-1 méthoxy-2 chlorométhyl-6 naphthalène mais, étant donné l'absence presque totale de dérivés de cette série, il reste encore quelques vérifications à effectuer avant de pouvoir fixer d'une façon certaine la position du groupement  $CH_2Cl$ .

Très soluble dans les solvants habituels : éther, alcool, acétone, tétrachlorure de carbone, etc., il cristallise en aiguilles F. 144-145°. Il est doué d'une très grande activité chimique et s'hydrolyse facilement. Lorsqu'il est humide, il réagit directement sur l'alcool méthylique chaud en donnant l'éther-oxyde correspondant :  $C_{13}H_{13}O_2 Br$ , aiguilles jaune pâle, F. 114-115°.

Traité par le cyanure de potassium en solution hydro-alcoolique, il fournit un nitrile bromo-méthoxy-phénylacétique  $C_{13}H_{10}OBrN$ , prismes (acétone) F. 145-146°, lequel par hydrolyse donne un acide  $C_{13}H_{11}O_3Br$ , lamelles (eau, alcool), F. 219-220°.

Enfin, l'oxydation ménagée du chlorure par le nitrate de cuivre en solution hydro-acétique conduit à un aldéhyde bromo-méthoxy-naphtoïque  $C_{12}H_9O_2 Br$ , aiguilles (alcool méthylique) F. 100-101°. En prolongeant l'oxydation on aboutit à l'acide bromo méthoxy-naphtoïque correspondant :  $C_{12}H_9O_3Br$ , aiguilles (acétone). F. 161-162°.

*Une réaction colorée de la farine de banane ;*  
par A. DANGOUMAU.

(10-7-1941.)

La farine de banane est d'après Balland, très employée dans les pays producteurs (Archipel Indien, Iles du Pacifique, côte occidentale d'Afrique, Brésil, etc.) ; on la consomme à l'état de bouillie, de galette ou de gâteaux. On a cherché à l'introduire en Angleterre, en Allemagne et aussi en France sans grand succès.

Actuellement, sous la pression des circonstances et d'après les possibilités d'approvisionnement, on assiste à des essais d'emploi comme farine succédanée.

Son apport dans l'alimentation est surtout glucidique, on trouvera dans Balland quelques analyses de fruits et de féculs. Voici une analyse récente d'une farine commerciale effectuée au Laboratoire Municipal.



Eau.....	13,48
Matières grasses.....	0,34
Matières minérales.....	0,88
Matières azotées.....	2,75
Matières amylacées et sucrées.....	81,95
Cellulose.....	0,6

L'action de l'acide chlorhydrique dilué, à chaud sur la pulpe ou la cosse de banane provoque l'apparition d'un colorant rouge grenat, soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther et le chloroforme, vraisemblablement analogue aux pigments anthocyaniques. Les alcalis le font virer au vert bouteille. Ces teintures sont sensibles à l'action de l'air et de la lumière et ne tardent pas à s'altérer.

L'examen, au spectroscope à réseau de Zeiss, en lumière blanche, de la solution aqueuse rouge, n'a fait apparaître aucune bande caractéristique et la solution éteint seulement, suivant la plus ou moins grande épaisseur, les radiations différentes du rouge.

La farine de banane même ancienne présente les mêmes caractères. Ceux-ci permettraient par le traitement indiqué de la reconnaître dans les mélanges. La teinte rose provoquée par l'action de l'acide est encore bien sensible dans un mélange où la teneur en farine de banane est de 1 0/0.

On pourra opérer ainsi :

Dans un ballon à fond plat de 200 cm<sup>3</sup> introduire 10 g du mélange de farines, ajouter 150 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique à 5 0/0, porter à l'autoclave et maintenir 20 minutes, refroidir et filtrer, alder la filtration en ajoutant une pincée de talc si nécessaire, examiner sous épaisseur suffisante, dans des tubes de polarimètre par exemple.

Effectuer un essai à blanc avec une farine de froment pure... pratiquer les examens rapidement, les colorants sont sensibles aux actions de l'air et de la lumière.

## MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

## N° 1. — Recherches sur les aldols : I. Aldolisation par les chlorures d'acides et polymérisation des aldols; par M. BACKÈS.

(19.6.1941.)

$\text{POCl}_3$  résinifie les aldéhydes; la réaction peut être modérée par refroidissement et l'on obtient alors les aldols correspondants : nous avons obtenu ainsi les aldols de l'éthanal, du propanal, de l'isobutanal et de l'heptanal. Mais souvent, sous l'action de  $\text{POCl}_3$  et de la chaleur, l'aldol se déshydrate immédiatement et on n'obtient que l'acroléine : c'est le cas de l'aldol du butanal, des aldols mixtes de l'aldéhyde benzoïque et de l'éthanal, de l'aldéhyde benzoïque et de l'heptanal.  $\text{SOCl}_2$  et  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  donnent des résultats plus complexes.

Les aldols purs se dimérisent facilement. En solution, les aldols restent monomères dans les solvants qui renferment l'un des groupement fonctionnels de l'aldol; dans les autres, c'est le dimère qui prédomine. La vapeur, dimère au point d'ébullition, se dépolymérise rapidement quand la température s'élève.

L'étude chimique et l'étude spectroscopique des aldols, en vue de la détermination de leur structure moléculaire, feront l'objet de deux mémoires qui seront publiés ultérieurement.

## INTRODUCTION

On désigne sous le nom d'aldols les aldéhydes-alcools- $\beta$ . Le premier représentant de cette classe, le butanal-1-ol-3, a été découvert et étudié longuement par Würtz (1 à 7). Les homologues de l'aldol de l'éthanal, ainsi que les aldols mixtes ont été étudiés par Lieben et ses élèves (14). Plus récemment, la question de la préparation des aldols a été reprise au laboratoire de Grignard et mise au point définitivement (15 à 19).

Le présent travail a son origine dans une série d'observations de M. Barbot (non publiées). En étudiant la préparation du dichloro-1,1 heptane par action de  $\text{PCl}_5$  sur l'heptanal, M. Barbot a essayé d'améliorer le rendement de cette réaction en diluant  $\text{PCl}_5$  dans  $\text{POCl}_3$ . Dans ces conditions, le rendement en dichloro-1,1 heptane était nul : tout s'était résinifié sous l'action de  $\text{POCl}_3$ . M. Barbot a vérifié que  $\text{POCl}_3$  avait effectivement une action sur les aldéhydes. La réaction abandonnée à elle-même est violente et conduit à des produits indistillables. Mais elle peut être modérée par refroidissement en jetant la masse réactionnelle dans la glace au moment opportun. Après extraction et lavage, on obtient, dans le cas de l'heptanal, un produit défini, incolore, distillant à  $103^\circ$  sous 0,2 mm.

Connaissant ainsi la possibilité d'obtenir des produits définis, j'ai



examiné l'action de plusieurs chlorures d'acides minéraux sur différents aldéhydes :  $\text{POCl}_3$  s'est trouvé être avant tout un agent d'aldolisation;  $\text{SOCl}_2$  et  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  donnent des résultats plus complexes. En cherchant à caractériser les aldols obtenus par  $\text{POCl}_3$ , j'ai été amené à examiner de plus près la constitution de ces corps, et plus spécialement celle de l'aldol de l'éthanal. En restant dans le cadre de la chimie organique classique, le problème s'est montré rapidement insoluble; il a fallu abandonner la rigidité de la systématique organique et considérer la molécule d'aldol du point de vue physique. Une étude spectrochimique m'a permis d'établir les différences physiques existant entre les fonctions de l'aldol et les fonctions aldéhyde et alcool secondaire, telles qu'elles figurent dans le butanal 1 et le butanol 2.

## CONDENSATION DES ALDÉHYDES PAR L'OXYCHLORURE DE PHOSPHORE.

### CONDENSATION DES ALDÉHYDES PAR LES CHLORURES D'ACIDES.

Les catalyseurs d'aldolisation utilisés par la plupart des auteurs sont en général des composés basiques : potasse, carbonates, cyanures, etc... Seul Würtz a utilisé  $\text{ClH}$  pour préparer l'aldol de l'éthanal (3). On sait que les acides résignent les aldéhydes et il est probable que la première étape de la résinification est une condensation aldolique. Avec les chlorures d'acides que j'ai examinés, la résinification serait totale si le tour de main de la décomposition par la glace n'arrêtait pas la réaction brutale.

Le mode opératoire est le même pour tous les aldéhydes et consiste essentiellement à trouver le moment où il faut arrêter l'action de  $\text{POCl}_3$ . Pour chaque aldéhyde, il existe une température minimum de réactivité. En-dessous de cette température, l'aldolisation ne se fait plus. La limite inférieure de température varie suivant les aldéhydes de  $-15^\circ$  à  $+10^\circ$ . Il faut éviter d'autre part des températures supérieures à  $25-30^\circ$ , sous peine de voir se déclencher la résinification brutale. Entre ces deux limites, il faut conduire la réaction en tenant compte de deux facteurs : la vitesse de condensation augmente avec la quantité de catalyseur; l'aldol formé se déshydrate et se condense davantage. Comme toutefois la vitesse de formation de produits supérieurs est inférieure à la vitesse d'aldolisation, on peut trouver par tâtonnement une quantité optimum de  $\text{POCl}_3$  et une durée optimum de contact. L'emploi d'un solvant est souvent indiqué. Après avoir décomposé le mélange réactionnel par la glace, on épuise par l'éther, on lave la solution à l'eau et on sèche sur  $\text{SO}_4\text{Na}_2$  anhydre. Les constituants du mélange sont isolés par distillation fractionnée. Les rendements en aldol sont peut élevés, de sorte qu'il faut considérer ces réactions comme des modes de formaton et non comme des méthodes de préparation (20).

1° *Aldols dérivant de deux molécules identiques d'aldéhyde.*

*Ethanal.* — Quand on met de l'éthanal au contact de  $\text{POCl}_3$ , la réaction n'a pas lieu si on reste en-dessous de la température d'ébullition de l'aldéhyde, c'est-à-dire  $22^\circ$ . On a avantage à utiliser le paraldéhyde à la place de l'éthanal monomère. En mélangeant 44 g de paraldéhyde avec 50 g de  $\text{POCl}_3$ , pris tous deux à la température ordinaire, on observe d'abord un abaissement de la température. Puis le mélange s'échauffe lentement et quand la température atteint  $30^\circ$ , il a pris une teinte rouge et il se dégage des vapeurs d'aldéhyde monomère. Après les opérations usuelles, j'ai obtenu par distillation fractionnée :

Aldol de l'éthanal .....	12 g.	Eb (12 mm) : $79-82^\circ$
Azéotrope de l'aldéhyde crotonique.	7 g.	

Le reste est une résine.

*Propanal.* — L'aldol du propanal se déshydrate avec une facilité extrême en présence de  $\text{POCl}_3$ . 48 g de propanal, dissous dans 25 g de benzène anhydre sont refroidis à  $0^\circ$  et traités par 60 g de  $\text{POCl}_3$  pris à  $0^\circ$ . L'aldolisation est rapide et il ne faut pas dépasser  $5^\circ$ . La distillation fractionnée fournit :

Aldol du propanal.....	15 g.	Eb (22 mm) : $91-92^\circ$
Aldéhyde non condensé.		

Une expérience portant sur 58 g de propanal et 76 g de  $\text{POCl}_3$  dans 30 g de benzène, a été poussée jusqu'à l'obtention d'une couleur brune. Elle a donné alors :

Aldol du propanal.....	7 g.	
$\alpha$ -méthyl- $\beta$ -éthylacroléine.....	26 g.	Eb (17 mm) : $40-42^\circ$

*Butanal.* — Dans ce cas il est impossible d'obtenir l'aldol. Il n'existe qu'intermédiairement et il se déshydrate immédiatement. Entre  $0$  et  $5^\circ$  l'oxychlorure n'a aucune action sur le butanal. En prenant 37 g de butanal et 39 g de  $\text{POCl}_3$  à  $20^\circ$ , la condensation se fait lentement. En décomposant le mélange quand il a pris une teinte brune, j'ai obtenu :

Butanal inaltéré $\alpha$ -éthyl- $\beta$ -propylacroléine.....	15 g	Eb. (19 mm) $67-68^\circ$
---	------	---------------------------

*Isobutanal.* — Cet aldéhyde se condense très facilement sur lui-même. L'aldol qui en résulte ne peut plus se déshydrater en donnant une acroléine substituée. Il se forme néanmoins des produits de condensation supérieurs, dûs probablement à des déshydratations entre deux ou plusieurs molécules d'aldol. Pour éviter cela, il faut opérer entre  $-5^\circ$  et  $0^\circ$  et verser sur la glace quand le dégagement de vapeurs de  $\text{ClH}$  s'accroît. Ainsi 51 g d'isobutanal, traités par 54 g de  $\text{POCl}_3$ , ont fourni :

Aldol de l'isobutanal.....	26 g.	Eb (3 mm) $102^\circ$
Produits supérieurs.....	11 g.	Eb (3 mm) $170-175^\circ$

Si on utilise un solvant tel que le benzène ou tétrachlorure de carbone, on observe en outre la formation de paraisobutanal.



*Heptanal.* — La réaction avec  $\text{POCl}_3$  est encore très vive. 46 g d'heptanal traités à  $10^\circ$  par 31 g de  $\text{POCl}_3$  et pendant 1 minute, fournissent l'aldol de l'heptanal : 19 g Eb (7 mm) :  $135-137^\circ$ . Si le produit de la réaction n'est pas lavé soigneusement avant la distillation, l'aldol se déshydrate au cours de cette opération et on obtient l' $\alpha$ -pentyl- $\beta$ -hexylacroléine Eb. (7 mm) :  $124^\circ$ .

### 2° Aldols dérivant de deux molécules différentes d'aldéhyde.

*Aldol mixte de l'aldéhyde benzoïque et de l'éthanal.* — Il semble que l'aldol formé intermédiairement résiste à l'action déshydratante de  $\text{POCl}_3$ . Mais, au cours de la distillation, il perd une molécule d'eau sous l'action de la chaleur pour donner l'aldéhyde cinnamique. Le meilleur rendement a été obtenu en traitant un mélange de 55 g d'aldéhyde benzoïque et de 90 g de paraldéhyde par une solution de 32 g de  $\text{POCl}_3$  dans 80 g de benzène. Rendement : 42 0/0 Eb. (9 mm.) :  $115^\circ$ .

*Aldéhyde  $\alpha$ -amylcinnamique.* — 27 g. d'aldéhyde benzoïque, mélangés à 42,7 g d'heptanal, ont été condensés et déshydratés par 12 g de  $\text{POCl}_3$ . J'ai obtenu l'aldéhyde cinnamique avec un rendement de 73 0/0 : Eb. (9 mm) :  $137^\circ$ .

### 3° Action de $\text{POCl}_3$ sur le formol et sur l'aldéhyde benzoïque.

Le formol réagit lentement avec  $\text{POCl}_3$  à température ordinaire et rapidement à chaud. Il y a chloruration et condensation à la fois. J'ai obtenu en effet de l'oxyde de méthyle dichloré avec un rendement de 61 0/0 Eb. (760 mm) :  $103^\circ$ .

Dosage de chlore. — Trouvé : Cl 62,4      Calculé pour  $\text{C}_2\text{H}_2\text{OCl}_2$  : 61,7 0/0

En faisant bouillir un mélange d'aldéhyde benzoïque et de  $\text{POCl}_3$ , on voit l'aldéhyde se résinifier presque complètement. J'ai pu isoler toutefois une petite quantité de chlorure de benzyldène, ce qui montre que  $\text{POCl}_3$  intervient comme chlorurant (20).

### 4° Cétones éthyléniques.

Pour vérifier que  $\text{POCl}_3$  se comportait de la même manière vis-à-vis du carbonyle cétonique, j'ai traité 11,6 g d'acétone par 15,3 g de  $\text{POCl}_3$  pendant 20 heures à la température ordinaire. Il se forme un mélange d'oxyde de mésityle, de phorone et de résines supérieures.

### CONDENSATION DES ALDÉHYDES PAR LE CHLORURE DE THIONYLE.

Le chlorure de thionyle est un catalyseur d'aldolisation plus faible que  $\text{POCl}_3$ . Il s'ensuit qu'il faut augmenter la durée de contact entre le catalyseur et l'aldéhyde. Mais, de ce fait, on favorise la déshydratation de l'aldol. De plus le chlorure de thionyle favorise la formation des paraldéhydes.

*Ethanal.* — Comme pour  $\text{POCl}_3$ , on peut utiliser le paraldéhyde à la place du monomère. En traitant 176 g de paraldéhyde par 238 g de  $\text{SOCl}_2$  et en maintenant la température entre 30 et 35°, j'ai obtenu l'aldéhyde crotonique avec un rendement de 61 0/0 et des traces douteuses d'aldol. D'ailleurs, dès le début de la condensation, il ya un fort dégagement de  $\text{ClH}$  mélangé à  $\text{SO}_2$ .

*Butanal.* — Ici encore la déshydratation est complète au cours de la réaction. Ainsi, 144 g de butanal ont fourni 65 g d' $\alpha$ -éthyl- $\beta$ -propylacroléine ( $\text{Eb}_{20\text{mm}}$  : 71°) et environ 30 g d'aldéhyde inaltéré.

*Isobutanal.* — Il se forme au moins trois composés définis. L'aldéhyde se trimérise très vite au contact de  $\text{SOCl}_2$  et forme du para-isobutanal solide blanc F. 61°, facile à isoler. La cinquième partie seulement de l'aldéhyde mis en œuvre se condense d'une façon différente et conduit à un mélange qui ne se sépare pas par distillation fractionnée. La présence d'aldol est absolument incertaine. La fraction principale contient du chlore.

*Heptanal.* — En opérant à 0° pendant 14 heures, j'ai obtenu l'aldol de l'heptanal avec un rendement de 46 0/0 et seulement des quantités négligeables de l'acroléine correspondante.

#### CONDENSATION PAR LE CHLORURE DE SULFURYLE.

Le chlorure de sulfuryle joue un rôle double vis-à-vis des aldéhydes : il condense l'aldéhyde sur lui-même et fixe du chlore sur le produit de condensation ainsi obtenu.

*Ethanal.* — A température ordinaire, le paraldéhyde ne réagit pas. Une élévation de température provoque la résinification complète. L'aldéhyde monomère à 23-25° réagit et donne un mélange de produits chlorés, inséparables par distillation fractionnée.

*Isobutanal.* — Avec cet aldéhyde, il a été possible d'obtenir un composé défini. 72 g d'isobutanal ont été traités pendant 3 heures par 33 g de  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ , en maintenant le mélange à 25-30°. La distillation fractionnée du mélange réactionnel fournit un composé ayant les caractéristiques suivantes :  $\text{Eb.}$  (20 mm) : 129-130°; teneur en chlore 21,3 0/0; il n'a aucune action sur le réactif de Schiff. Je n'ai pas poursuivi l'étude de ce corps.

#### Composition centésimale des aldols obtenus.

Aldol de l'éthanal. — Trouvé	C 54,3	H 9,1	Calculé pour $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	C 54,5	H 9,0
Aldol du propanal. — Trouvé	C 62,0	H 10,3	Calculé pour $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	C 62,07	H 10,33
Aldol de l'isobutanal. — Trouvé	C 66,7	H 11,2	Calculé pour $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$	C 66,66	H 11,1
Aldol de l'heptanal. — Trouvé	C 73,4	H 12,0	Calculé pour $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$	C 73,7	H 12,82

En somme, les trois chlorures que j'ai examinés condensent les aldéhydes sur eux-mêmes. L'oxychlorure de phosphore conduit en une condensation rapide à un aldol accompagné de quantités plus ou moins grandes de l'aldéhyde éthylénique résultant de la déshydratation de l'aldol. Le chlorure de thionyle est un agent d'aldolisation beaucoup moins actif que  $\text{POCl}_3$ ; en outre, il provoque la

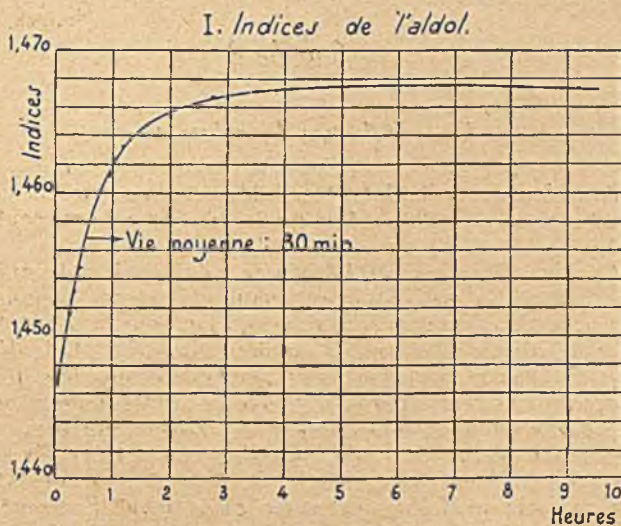


simple polymérisation en paraldéhyde et parfois la formation de dérivés chlorés. Avec le chlorure de sulfuryle, il y a encore condensation rapide de l'aldéhyde sur lui-même, mais en même temps il y a chloruration de la molécule résultante.

### POLYMÉRISATION DE L'ALDOL.

C'est un fait bien connu que tous les aldols se dimérisent plus ou moins rapidement après leur distillation. Würtz a observé le premier cette polymérisation (4). Elle diffère dans une large mesure de la polymérisation des aldéhydes : elle a lieu en absence de tout catalyseur et le produit de la réaction n'est ni un trimère (Paraldéhyde), ni un tétramère (Métaldéhyde), mais un dimère. Les auteurs sont d'accord pour dire que les propriétés chimiques du dimère sont celles du monomère (14). Cela n'est vrai qu'en première approximation, comme je pourrai le montrer lors de l'étude des dérivés caractéristiques. Monomère et dimère sont deux espèces chimiques différentes. Pour pouvoir affirmer en toute conscience qu'une réaction avec l'aldol a lieu ou n'a pas lieu, il faut s'assurer de la nature du produit mis en œuvre. Puisque la transformation de l'aldol est spontanée, il faut connaître la durée de l'existence de l'aldol monomère depuis la distillation jusqu'à la fin de la dimérisation.

Il n'y avait qu'à suivre la variation de l'indice de réfraction en fonction du temps. Les mesures sont figurées sur la courbe (1), où l'on voit que la transformation est pratiquement complète 2 heures après la distillation. Ce résultat a été confirmé par la mesure de la chaleur de dimérisation (V. courbe II) le dégagement de la chaleur est pratiquement fini après 1 heure 30 minutes. En

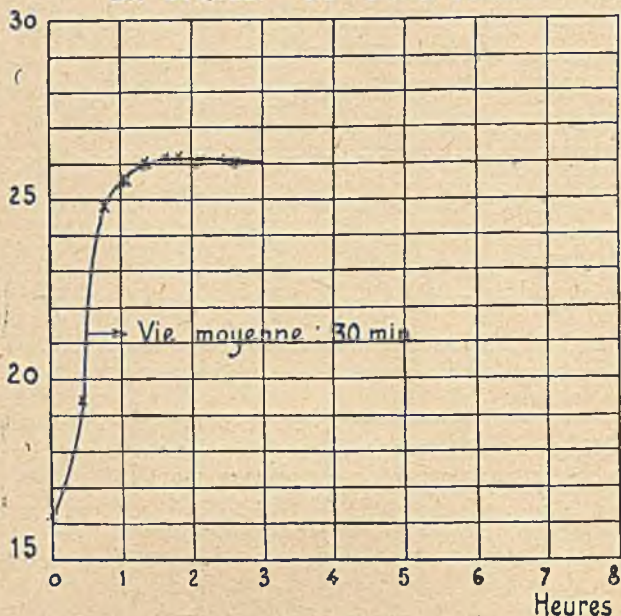


toute rigueur, pour qu'une réaction soit caractéristique de l'aldol  $\text{CH}_3\text{-CH-CH-CH=O}$  elle devrait s'effectuer sur de l'aldol immédia-

OH

tement après sa distillation.

## II. Chaleur de dimérisation.



Courbe 2

### I. — Influence des solvants.

L'état moléculaire de l'aldol est variable avec la nature du solvant. Pour le benzène, il semble même qu'il varie avec la concentration de l'aldol.

*Solution dans l'eau.* — L'aldol mis en solution dans l'eau immédiatement après la distillation est monomère et reste monomère. Par extrapolation de la courbe cryoscopique pour la concentration nulle, j'ai observé le poids moléculaire 87,5. Calculé pour  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ : 88. D'autre part, j'ai suivi pendant 5 jours la dépression cryoscopique provoquée par 3,15 0/0 d'aldol; cette dépression reste constante. L'aldol ne se dimérise pas en solution aqueuse.

Il en est de même des solutions plus concentrées. En suivant l'indice de réfraction d'une solution à 20,8 0/0, j'ai constaté que l'indice ne varie que faiblement et irrégulièrement. En considérant que ces variations sont des erreurs de mesure, nous pouvons

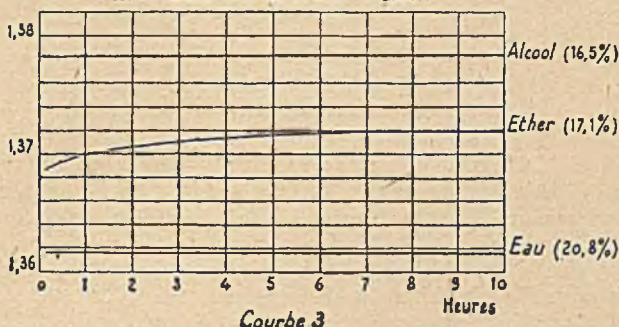


admettre qu'en général la solution aqueuse contient de l'aldol monomère.

*Solution dans l'alcool.* — La méthode cryoscopique serait difficile à réaliser avec l'alcool. L'indice de réfraction d'une solution à 16,5 0/0 varie dans les mêmes limites que celui de la solution aqueuse. On peut admettre que l'alcool se comporte comme l'eau et que l'aldol s'y trouve à l'état monomère.

*Solution dans l'éther.* — Ici l'indice de réfraction augmente nettement pendant les 4 heures qui suivent la distillation. Pour une solution à 17,1 0/0, l'indice passe de 1,3693 à 1,3721. D'ailleurs, en évaporant l'éther dans le vide, après une semaine, j'ai obtenu du dimère pur et cristallisé. La même opération effectuée sur la solution aqueuse et sur la solution alcoolique n'a fourni que de l'aldol visqueux, en voie de démérisation.

### III. Indices des solutions d'aldol.



*Solution dans le benzène.* — L'allure des courbes cryoscopiques montre que le benzène provoque une forte association des molécules d'aldol. J'ai dressé ces courbes en mettant en solution de l'aldol de plus en plus âgé. Les poids moléculaires obtenus par extrapolation pour la concentration zéro ne diffèrent pas beaucoup de celui de l'aldol monomère :

Age de l'aldol	Poids moléculaire
0 h 40 m	90
7 h	98
26 h	88
32 h	100
56 h	86
75 h	103

Ceci tendrait à prouver que l'aldol est à l'état monomère. En réalité, il semble exister un équilibre entre les deux formes. La proportion de monomère augmente avec les dilutions croissantes, de sorte que, pour la concentration nulle, nous avons approximativement le poids moléculaire 88. La cryoscopie permet de suivre l'établissement de l'équilibre. Il se trouve, en effet, que le dimère s'associe très peu dans le benzène, tandis que c'est le contraire pour le monomère. Dès lors, le poids moléculaire apparent pour

une concentration donnée doit diminuer au fur et à mesure que l'aldol se dimérise, et se stabiliser quand l'équilibre est atteint. C'est ce que j'ai vérifié pour une solution à 1 0/0 d'aldol.

Age de la solution (en heures)	P. M. apparent
2	251
23	248
41	190
65	183
90	176
116	176
138	176

L'équilibre est donc atteint entre les deux formes après environ 90 heures.

*Autres solvants usuels.* — Nowak (21) a établi les courbes tonométriques pour plusieurs autres solvants, sans spécifier l'âge de l'aldol employé. Par extrapolation, on obtient les poids moléculaires suivants :

	Solvant	P. M.
Cryoscopie	Acide acétique.....	140
	Phénol.....	123
Ebullioscopie	Ether.....	145
	Acétone.....	92

*Action de  $CCl_4$ ,  $CS_2$  et de la pyridine.* — Dès qu'on essaie de mélanger l'aldol monomère à du tétrachlorure de carbone, on observe un échauffement brutal de la solution. Il y a effectivement une réaction chimique. En traitant 14 g d'aldol par 35 g de  $CCl_4$ , j'ai obtenu de l'eau et des polymères supérieurs. Parmi ces polymères figure surtout le tétraldane, isolé et décrit par Würtz (8) ; P. F. : 112-113°. Donc il s'agit d'une véritable condensation de l'aldol sur lui-même.

Le phénomène est moins brutal dans le sulfure de carbone. 5 g d'aldol monomère, mélangés à 20 g de  $CS_2$ , ont fourni 4,1 g de tétraldane.

Dans la pyridine, la transformation est longue et incomplète. Une solution à 50 0/0, conservée pendant 15 jours, contient encore la moitié environ de l'aldol initial. Le reste a été condensé et déshydraté pour former du tétraldane.

*En résumé,* on peut admettre qu'il existe dans tous les solvants un équilibre entre le monomère et le dimère. Dans l'eau, l'alcool et l'acétone, on a pratiquement du monomère. Il est remarquable que l'état monomère existe précisément dans les solvants qui renferment l'un ou l'autre des deux groupements fonctionnels de l'aldol. Dans les autres solvants (phénol, acide acétique, éther, benzène), c'est le dimère qui prédomine. Il existe enfin des solvants qui, sans réagir eux-mêmes avec l'aldol, provoquent sa condensation en tétraldane.

## II. — Etat moléculaire de la vapeur d'aldol.

Cette question a été résolue par un travail de L. Kohn (22). Cet auteur a mesuré la densité de la vapeur d'aldol sous pression



réduite et des températures voisines du point d'ébullition. Il résulte de ces travaux que la vapeur est dimoléculaire au point d'ébullition. Mais il suffit d'augmenter légèrement la température pour voir la vapeur se dépolymériser. La température de dépolymérisation est très voisine de la température d'ébullition dans un bon vide.

Logiquement, l'étude sur l'état moléculaire aurait dû précéder celle des dérivés caractéristiques. C'est l'inverse qui s'est produit au cours de ce travail : les résultats incohérents obtenus dans la préparation des dérivés caractéristiques m'ont conduit à examiner l'état moléculaire. Aussi reste-t-il plusieurs points obscurs, qui gagneraient à être repris sur de l'aldol indubitablement monomère.

#### BIBLIOGRAPHIE

- (1) WÜRTZ A., *Bull. Soc. Chim.* (2), 1872, 17, 436.
- (2) WÜRTZ A., *C. R. Ac. Sc.*, 1872, 74, 1361.
- (3) WÜRTZ A., *C. R. Ac. Sc.*, 1873, 76, 1165.
- (4) WÜRTZ A., *C. R. Ac. Sc.*, 1876, 83, 255.
- (5) WÜRTZ A., *C. R. Ac. Sc.*, 1878, 87, 45.
- (6) WÜRTZ A., *C. R. Ac. Sc.*, 1883, 97, 1525.
- (7) WÜRTZ A., *C. R., Ac. Sc.*, 1881, 92, 1438.
- (8) WÜRTZ A., *Bull. Soc. Chim.* (2), 1877, 28, 169.
- (9) WÜRTZ A., *C. R. Ac. Sc.*, 1879, 88, 1154.
- (10) WÜRTZ A., *C. R. Ac. Sc.*, 1880, 91, 1030.
- (11) WÜRTZ A., *Bull. Soc. Chim.* (2), 1879, 31, 433.
- (12) WÜRTZ A., *C. R. Ac. Sc.*, 1881, 92, 1371.
- (13) WÜRTZ A., *C. R. Ac. Sc.*, 1883, 97, 1169.
- (14) LIEBEN A., *Monatsh. f. Chem.*, 1901, 22, 289 (mémoire collectif).
- (15) GRIGNARD V., REIF J., *Bull. Soc. Chim.*, 1907, p. 114.
- (16) GRIGNARD V., ABELMANN, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1910, 7, 638.
- (17) GRIGNARD V., DUBIEN, *Annales de Chimie*, 1924, 2, 282.
- (18) GRIGNARD V., VESTERMANN, *Bull. Soc. Chim.*, 1925, p. 425.
- (19) GRIGNARD V., ILIESCO, *C. R. Ac. Sc.*, 1930, 190, 556.
- (20) BACKÈS M., *C. R. Ac. Sc.*, 1933, 196, 277 et 1674.
- (21) NOWAK A., *Monatsh. f. Chem.*, 1901, 22, 1140.
- (22) KOHN L., *Monatsh. f. Chem.*, 1900, 21, p. 83.

Institut de Chimie de Paris. Laboratoire de Perfectionnement.

## N° 2. — Recherches sur les aldols : II. Les réactions caractéristiques des aldols ; par Michel BACKÈS.

(19.6.1941.)

L'ensemble des résultats sur les dérivés du carbonyle conduit aux conclusions suivantes :

1° L'aldol monomère se condense effectivement avec les réactifs du carbonyle ; on ne peut remplacer le monomère par l'aldol dimère.

2° Les dérivés caractéristiques obtenus sont peu stables : ils se déshydratent spontanément ; si la déshydratation ne peut se faire, la molécule d'aldol se scinde en deux molécules d'aldéhyde initial, et celles-ci entrent en réaction.

La question des réactifs de l'oxyhydrile plus complexe :

1° Si le réactif ne peut réagir qu'avec l'oxhydride, il déshydrate l'aldol en aldéhyde crotonique;

2° Si le réactif peut réagir aussi avec le carbonyle, on obtient des dérivés sur l'OH, assez résistants pour qu'on puisse les isoler.

Finalement, les propriétés chimiques prédominantes des aldols sont : la déshydratation, la scission thermique, et la condensation sur eux-mêmes. Ces propriétés les différencient à la fois des aldéhydes et des alcools secondaires.

## I. — RÉACTIONS GÉNÉRALES.

L'aldol a été classé dans la systématique organique sous la rubrique des aldéhydes-alcools- $\beta$ , à cause des propriétés générales suivantes :

a) *Oxydation* : Par  $\text{Ag}_2\text{O}$  humide, elle conduit à l'acide oxy-3-butyrique (1).

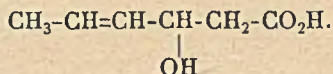
b) *Réduction* : Soit par l'amalgame de Na (1), soit par voie électrolytique (2), elle conduit au butanediol-1.2.

c) *Action de l'ammoniac* :  $\text{NH}_3$  se fixe sur le carbonyle par simple addition pour donner l'aldol-ammoniac (1).

d) *Action de l'acide cyanhydrique* : En opérant avec CNH naissant ( $\text{KCN} + \text{HCl}$ ) entre  $-5^\circ$  et  $0^\circ$ , on obtient le nitrile  $\alpha$ - $\gamma$ -dioxvalérique, à côté d'isoldialdane (3). Ce résultat est en désaccord avec les observations de Lobry de Bruyn (4), qui obtient dans ces conditions un composé d'addition renfermant 2 molécules d'aldol :  $2(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2), 1 \text{ CNH}$ .

e) *Action des organomagnésiens* : On obtient normalement les diols prévus (5, 6, 7).

f) *Condensation malonique* : Riedel (8) a obtenu, en opérant en solution pyridique, l'acide  $\beta$ -oxydihydrosorbinique :



## II. — LES DÉRIVÉS CARACTÉRISTIQUES.

L'aldol est un butanol-3-al-1. Si les deux fonctions sont complètement indépendantes l'une de l'autre, on doit obtenir deux séries de dérivés caractéristiques : une série correspondant à l'hydroxyle et analogue aux dérivés du butanol-3; une autre correspondant au carbonyle et analogue aux dérivés du butanal-1.

### *Réactions de la fonction carbonyle.*

a) *Réactif de Schiff*. — La recoloration du réactif par l'aldol est immédiate; mais ce réactif est trop sensible aux traces d'aldéhyde pour qu'on puisse attribuer une valeur à cette réaction. Même l'aldol très pur renferme nécessairement des traces d'éthanal et d'aldéhyde crotonique, puisque les deux se forment au cours de la distillation.



b) *Dérivé bisulfite*. — En essayant d'obtenir le dérivé bisulfite, Würtz a observé qu'en mélangeant l'aldol à la solution de bisulfite, il y avait un dégagement de chaleur. Mais aucune substance cristallisée ne se forme. J'ai essayé de précipiter le bisulfite par l'alcool ou de le faire cristalliser par évaporation de l'eau dans le vide. Dans les deux cas, je n'ai pu isoler que du bisulfite et des substances organiques fortement polymérisées.

Si on chauffe le mélange aldol-bisulfite au bain-marie, on peut extraire par l'éther de l'aldéhyde crotonique. Il semble que le dérivé bisulfite existe intermédiairement. La moindre élévation de température suffit pour le déshydrater.

c) *L'oxime*. — Halpern (9) avait essayé de la préparer, mais sans succès. Dans un mémoire sur plusieurs dérivés de l'aldol, Wegschneider (10) décrit un mode opératoire qui conduit au résultat, à condition de mettre en œuvre de l'aldol fraîchement distillé. Avec de l'aldol dimérisé, je n'ai obtenu que des sirops intraitables.

Oxime de l'aldol : Eb (37 mm) 103-104° ; Poids moléculaire par cryoscopie dans l'eau : 103 ; Calculé pour  $C_8H_{10}O_2N$  : 103.

L'oxime est peu stable. Il suffit d'une trace de ClH pour qu'elle se déshydrate au cours de la distillation. La déshydratation a lieu aussi quand on la conserve en solution dans l'alcool méthylique et à température ordinaire.

En ce qui concerne les homologues de l'aldol, ils ont été caractérisés uniquement par les oximes. De l'ensemble des données bibliographiques se dégagent les règles suivantes : les aldols complètement substitués en  $\alpha$  fournissent des oximes stables au cours de la distillation (11, 12, 13, 14, 15, 16, 17). Mais il existe un cas exceptionnel ; l'aldol mixte furfurool-isobutanal se décompose en ses deux aldéhydes initiaux qui réagissent alors normalement avec l'hydroxylamine (18).

d) *Semi-carbazones*. — L'existence de ces dérivés reste à démontrer. J'ai essayé de préparer les semi-carbazones des aldols suivants : éthanalaldol, propanalaldol, isobutanalaldol et heptanalaldol. En opérant au sein d'une solution à 40 0/0 d'acide acétique, j'ai obtenu dans tous les cas des masses gommeuses. Par traitement à l'alcool, elles laissaient déposer de l'hydrazodicarbonamide. Il est vrai qu'aucun de ces aldols n'a été pris à l'état monomère.

Iliesco (13) a montré que, même dans le cas de l'isobutanalaldol, on n'obtient pas de semi-carbazone.

e) *Azines*. — Parmi tous les aldols connus, seul l'aldol mixte isobutanal-méthanal  $(CH_3)_2 = C-CHO$  a donné une azine (19).



f) *Phénylhydrazone*. — Trener (20) avait déjà essayé de l'obtenir, mais sans succès. Il se forme de la méthyl-phénylpyrazoline. En opérant à température ordinaire, Wegschneider a pu préparer un mélange de 60 0/0 environ de phénylhydrazone de l'aldol et de 40 0/0 de phénylhydrazone de l'aldéhyde crotonique. La décomposition a lieu pendant la distillation (10).

g) *p-Nitrophénylhydrazone*. — Le même auteur élabore un mode

de préparation de la *p*-nitrophénylhydrazone. Il opère en solution dans l'alcool avec de la *p*-nitrophénylhydrazine et en ne dépassant pas 50°. Le dérivé cristallise lentement par dilution avec de l'eau chaude (10). En suivant exactement le mode opératoire de Wegschneider, j'ai obtenu la *p*-nitrophénylhydrazone avec un rendement de 77 0/0. P. F. 112-113°.

Dosage d'azote. — N 18,76      Calculé pour  $C_{10}H_{13}O_3N_2$  18,83

Quoique l'aldol initial fût monomère et pratiquement exempt d'aldéhyde crotonique, la même préparation a fourni de la *p*-nitrophénylhydrazone de l'aldéhyde crotonique avec un rendement de 12 0/0. On retrouve la même sensibilité à la déshydratation.

Si on remplace l'aldol monomère par du dimère cristallisé, on n'obtient que des huiles brunes indistillables et incristallisables.

h) *Dinitro-2.4-phénylhydrazones*. — La dinitrophénylhydrazine donne des dérivés très bien cristallisés. Elle n'est que peu soluble dans les solvants ordinaires. J'ai préféré l'emploi d'une solution de chlorhydrate dans l'eau. Le chlorhydrate se condense avec les aldols immédiatement à température ordinaire. Les précipités amorphes ont été recristallisés dans l'alcool à l'ébullition. Aucun des dérivés obtenus ne correspond aux aldols.

Dinitro-2.4-phénylhydrazone de l'aldéhyde crotonique : Elle a été obtenue à partir de l'aldol de l'éthanal. Cristaux rouge-violet. P. F. 195° :

Dosage d'azote. — Trouvé 22,37      Calculé pour  $C_{10}H_{10}O_4N_4$  22,4

Dinitro-2.4-phénylhydrazone de l' $\alpha$ -méthyl- $\beta$ -éthylacroléine : Elle se forme avec l'aldol du propanal. Cristaux rouge-carmin. P. F. 161° :

Dosage d'azote. — Trouvé 19,98      Calculé pour  $C_{11}H_{14}O_4N_4$  20,1

Dinitro-2.4-phénylhydrazone de l' $\alpha$ -éthyl- $\beta$ -propylacroléine.

Elle est déjà connue, et il suffisait de l'identifier par son P. F. 122°.

Dinitro-2.4-phénylhydrazone de l' $\alpha$ -pentyl- $\beta$ -hexylacroléine :

Elle dérive de l'aldol de l'heptanal. Cristaux rouge-ocre. P. F. 106°.

Dosage d'azote. — Trouvé 14,27      Calculé pour  $C_{20}H_{30}O_4N_4$  14,36

En somme, dans ces dérivés la molécule initiale d'aldol se déshydrate. Il reste à savoir si cette déshydratation accompagne la condensation, ou si elle est due simplement au chauffage à la température d'ébullition de l'alcool.

Les dinitrophénylhydrazones des acroléines fixent le brome à froid dans les proportions prévues par une double liaison.

*Action sur l'aldol de l'isobutanol*. — Ce cas demande à être traité à part. On n'obtient pas la dinitrophénylhydrazone de l'aldol, quoique cela dût avoir lieu pour un aldol complètement substitué en  $\alpha$ . La molécule d'aldol se dédouble en deux molécules d'isobu-



tanal et le produit final est la dinitro-2.4-phénylhydrazone de l'isobutanal : P. F. 180°.

Dosage d'azote. — Trouvé N 22,14    Calculé pour  $C_{10}H_{13}O_2N_2$  22,22

i) *Dérivés avec le dimédon* — En condensant le diméthyl-5-5-dihydro-4-résorcinol-13 avec l'aldol, Fricke (21) a obtenu un dérivé de l'aldéhyde crotonique. Récemment Kasuya a pu préparer un produit, non déshydraté, dérivé caractéristique de l'aldol (22).

*Résumé.* — L'ensemble des résultats sur les dérivés du carbonyle conduit aux conclusions suivantes :

1° L'aldol monomère se condense effectivement avec les réactifs du carbonyle. Les réactions ont lieu à température ordinaire. On ne peut remplacer le monomère par l'aldol dimère, sous peine d'obtenir des mélanges inextricables.

2° Les dérivés caractéristiques obtenus sont peu stables. Ils se déshydratent spontanément à température ordinaire, ou sous l'influence d'une légère élévation de température.

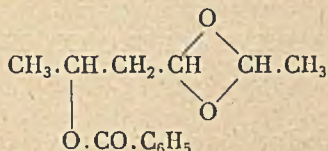
3° Si la déshydratation ne peut se faire (cas de l'aldol de l'isobutanal), la molécule d'aldol se scinde en deux molécules d'aldéhyde initial, et celles-ci entrent en réaction.

#### *Réactions de l'hydroxyle.*

L'existence de dérivés de l'hydroxyle seul est douteuse.

a) *Chloruration.* — Würtz a obtenu par action de  $PCl_5$  (23) un composé instable, qu'il considère comme étant le trichloro-1-1-3-butane. L'acide chlorhydrique donnerait à  $-10^\circ$  le chloro-3-butanal; mais ce corps n'a pas été isolé (1).

b) *Benzoylation.* — Freer (24) a essayé de préparer le benzoate d'aldol par une voie détournée. En faisant agir le sodium sur un mélange équimoléculaire d'éthylal et de  $C_6H_5COCl$ , cet auteur a obtenu un composé solide (P. F. 86-87°), auquel il attribue la constitution :



Le benzoate sans molécule d'aldéhyde a été préparé par action de  $C_6H_5COCl$  sur le dérivé sodé de l'aldol. Il se décompose par chauffage et on ne peut pas l'isoler. J'ai essayé d'obtenir le benzoate d'aldol par action directe de  $C_6H_5COCl$  sur l'aldol monomère. Ce mélange a été conservé pendant 12 h à température ordinaire, repris dans de l'éther, puis lavé avec une solution à 5 0/0 de  $CO_3Na_2$  jusqu'à élimination de l'acide benzoïque. Par distillation dans le vide, j'ai obtenu alors de l'aldéhyde crotonique et un peu d'acide benzoïque. Ces composés pourraient provenir de la décomposition thermique du benzoate d'aldol. Mais le rendement est si petit qu'il faut éviter de conclure.

J'ai essayé ensuite d'opérer en présence de pyridine. Quel que soit alors le chlorure d'acide qu'on fasse réagir, il y a toujours déshydratation de l'aldol en aldéhyde crotonique, accompagnée d'une condensation en produits supérieurs. On retrouve le chlorure d'acide à l'état d'anhydride d'acide. J'ai examiné les chlorures suivants :

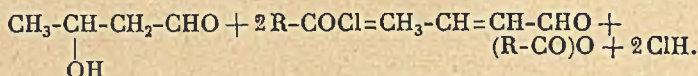
Chlorure de *p*-nitrobenzoyle ;

Chlorure d'éthoxalyle ;

Chlorure de succinyle ;

Chlorure de benzoyle.

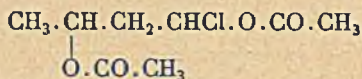
On peut donc écrire en général :



c) *Acétylation*. — D'après Wegschneider, le chlorure d'acétyle s'attaque à l'oxhydrile et au carbonyle à la fois. Il se forme l'acétate d' $\alpha$ -chlorocrotyle.



Tel est effectivement le cas quand on essaie de distiller les produits de la réaction. J'ai fait agir le chlorure en présence de pyridine et en refroidissant soigneusement par la glace. Le produit de la réaction est insoluble dans l'eau, ce qui permet de le laver sans le reprendre par un solvant et sans être obligé de distiller ce solvant. Si ce produit renfermait déjà une double liaison, il devrait se laisser hydrogéner. La réduction par le Pt catalytique n'a pas lieu. La réduction par l'amalgame d'aluminium conduit à un mélange qui, par distillation fractionnée, fournit de l'acétate d' $\alpha$ -chlorocrotyle, de l'aldéhyde crotonique et des résines. Ces expériences montrent que le composé initial n'est pas éthylénique. On peut admettre qu'il s'agit du diacétate :



qui perd une molécule d'acide acétique sous l'influence de la moindre élévation de température.

Wurtz a essayé de caractériser l'oxhydrile de l'aldol en l'estérifiant par l'acide acétique. Il a chauffé l'aldol pendant plusieurs jours avec de l'acide acétique au bain-marie, ce qui lui a donné deux acétates, dont l'acétate  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$  : Eb (20 mm) 100-110°.

Ce résultat a été mis en doute par Wegschneider. D'après le mode d'obtention et d'après les propriétés indiquées, Wurtz a dû obtenir le diacétate de l'aldéhyde crotonique  $\text{CH}_3\text{.CH=CH.CH}(\text{OCOCH}_3)_2$ . Wegschneider a fait une étude très complète des acétates dérivant de l'aldol (10). En voici un résumé :

*Action de l'acide acétique*. — L'auteur opère en présence d'une trace de  $\text{SO}_4\text{H}_2$ . Dans ces conditions il a obtenu : monoacétate





*Résumé.* — De cet ensemble de données expérimentales, il faut dégager les idées suivantes :

1° Si le réactif ne peut réagir qu'avec l'oxhydrile (isocyanate de phényle, p. ex.), il déshydrate l'aldol en aldéhyde crotonique.

2° Si le réactif est capable de réagir aussi avec le carbonyle, on obtient des dérivés sur l'hydroxyle assez résistants pour qu'on puisse les isoler. Néanmoins, l'ester formé perd encore facilement une molécule d'acide pour donner un dérivé de l'aldéhyde crotonique.

3° Enfin l'étude approfondie de l'action de l'anhydride acétique nous montre encore un exemple de scission de la molécule d'aldol : la formation du diacétate d'éthylidène.

### *Caractère général de la déshydratation.*

Comme ses dérivés caractéristiques, l'aldol lui-même perd facilement une molécule d'eau par action de la chaleur. D'après les indications des premiers auteurs, tel ne semblait pas être le cas. Würtz a étudié assez longuement l'effet du chauffage à des températures différentes. Ses résultats peuvent se résumer dans le tableau suivant (26, 27, 28) :

60° Epaissement de l'aldol avec formation de produits insolubles dans l'eau.

140° (pendant plusieurs heures).

Déshydratation totale. La quantité d'eau obtenue correspond à celle qu'on calcule pour une transformation intégrale en aldéhyde crotonique. Néanmoins, le rendement en aldéhyde crotonique n'est que de 45 0/0. Les produits supérieurs de condensation figurent pour 21 0/0.

160° (pendant 6 heures).

Rendement en aldéhyde crotonique : 30 0/0. Rendement en produits supérieurs : 28 0/0.

170° Si l'aldol est impur, on obtient surtout de l'aldéhyde crotonique. L'aldol pur fournit dans les mêmes conditions peu de crotonique, mais surtout des produits supérieurs. Parmi ceux-ci, Würtz a isolé l'oxybutyrate d'oxybutyle.

Mc. Leod (29) a obtenu le même rendement médiocre de 37,5 0/0 en aldéhyde crotonique en opérant par simple chauffage. Charon (30) indique qu'en chauffant l'aldol à 104-105°, il obtient l'aldéhyde crotonique avec un rendement de 35 0/0. Les résultats obtenus par Grignard et Reif (31) sont un peu meilleurs : en chauffant longuement l'aldol à 84-85°, ils arrivent à 50 0/0.

Les mauvais rendements sont dus à la formation de produits de condensation supérieurs. Ces produits se forment à partir de l'aldol uniquement et non à partir de l'aldéhyde crotonique.

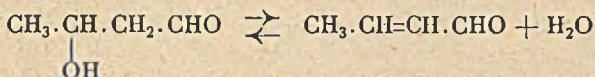
J'ai chauffé 44 g d'aldol pur pendant 23 heures à 120-130° dans un appareil maintenu sous un vide de 220-240 mm. Dans ces conditions, l'aldéhyde crotonique a été éliminé au fur et à mesure qu'il se formait. Le résidu de l'opération a été repris par l'alcool et passé plusieurs fois au noir animal. Ainsi j'ai pu isoler 14 g de tétraldane presque pur. Le tétraldane prend naissance uniquement à partir de l'aldol.

L'état moléculaire initial de l'aldol semble encore intervenir dans le phénomène de déshydratation. On peut supposer que le dialdane et le tétraldane se forment à partir du dimère de l'aldol, et que



l'aldol monomère fournit uniquement de l'aldéhyde crotonique. Nous savons d'autre part que la solution aqueuse contient presque uniquement de l'aldol monomère; il doit suffire de chauffer la solution aqueuse à une température convenable pour obtenir l'aldéhyde crotonique avec un bon rendement. C'est ce que l'expérience a vérifié. McLeod a obtenu un rendement de 73 0/0 en chauffant l'aldol avec 12 fois son poids d'eau en tube scellé à 100° pendant 14 heures. J'ai pu pousser ce rendement jusqu'à 92 0/0, en opérant sous pression ordinaire. On dissout l'aldol dans 5 fois son poids d'eau et on distille jusqu'à ce que le thermomètre marque 100°. Le distillat est extrait à l'éther et remis dans le ballon avec la partie n'ayant pas encore distillé. Après 5 tours de distillation, il ne passe plus d'aldéhyde crotonique.

Les travaux récents de Winstein et Lucas (32) d'une part, ceux de Langenbeck et Sauerbier (33) d'autre part, apportent un élément nouveau sur le mécanisme de déshydratation. Ils montrent que, dans les solutions aqueuses diluées, la réaction de déshydratation est réversible :



Si la température s'élève, l'équilibre se déplace vers la formation de l'aldéhyde crotonique. Würtz a montré qu'en présence de ClH aussi la réaction était réversible (34).

L'état moléculaire intervient encore dans les procédés industriels de déshydratation de l'aldol : on fait passer de la vapeur d'aldol, donc de l'aldol monomère sur un catalyseur approprié.

En ce qui concerne les homologues supérieurs de l'aldol, nous pouvons classer les données de la littérature en deux groupes : les aldols de la série grasse se comportent sensiblement comme l'aldol de l'éthanal. Par simple action de la chaleur, on obtient les acroléines correspondantes avec des rendements mauvais. Il se forme surtout des produits de condensation supérieurs et des produits de scission thermique. Les aldols de la série aromatique (aldols mixtes à noyau benzénique) ne se déshydratent plus par simple chauffage; il y a dissociation thermique en deux molécules d'aldéhydes initiaux. Les aldols mixtes à noyau furanique se comportent de même. Pour obtenir la déshydratation de ces aldols, il faut opérer en présence d'un déshydratant approprié. Souvent l'emploi d'un catalyseur a donné de bons résultats, tant en série grasse qu'en série cyclique; trace d'iode; bisulfate de K; KOH en solution aqueuse.

En résumé : sous l'action de la chaleur, l'aldol perd facilement une molécule d'eau. Si l'aldol est pris sous forme monomère, il en résulte de l'aldéhyde crotonique. S'il est pris sous forme dimère, on obtient des produits de condensation supérieurs.

#### *Caractère général de la scission thermique des aldols.*

Tous les aldols se dissocient au cours de la distillation dans le vide en deux molécules d'aldéhyde initial :



Les traités didactiques de chimie organique passent cette réaction sous silence. Holleman (35) écrit même qu'à partir de l'aldol on ne peut pas régénérer l'aldéhyde. Il paraît utile de rassembler les observations des différents auteurs et de dégager le caractère général de la scission thermique des aldols.

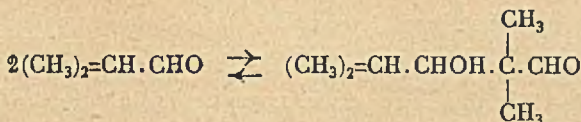
*Aldol de l'éthanal.* — En chauffant l'aldol en tube scellé à 140°, Würtz (26) a observé la formation de petites quantités d'aldéhyde. Franke a considéré la scission comme une véritable dépolymérisation (36). Il l'a observée sur les aldols dérivant des aldéhydes éthylique, propionique, isovalérique, isobutyrique, en les soumettant à la distillation dans le vide. Sous pression ordinaire, le chauffage de l'aldol de l'éthanal ne fournit pas des quantités notables d'aldéhyde. La scission n'est importante que quand on opère sur la vapeur d'aldol, c'est-à-dire sur de l'aldol monomère. Pour établir l'ordre de grandeur de la quantité d'aldol dissocié, j'ai condensé les vapeurs dégagées pendant la distillation sous vide dans un serpentín refroidi par le mélange acétone-neige carbonique. Le condensat contenait de l'eau, de l'aldéhyde crotonique et de l'éthanal. Par fractionnement à pression ordinaire, l'éthanal a été isolé, puis pesé.

Aldol pur mis en œuvre	Aldéhyde recueilli	0/0 d'aldol scindé
1 <sup>re</sup> distillation.. 446 g	36 g	8,1
2 <sup>e</sup> — .. 218 g	15,9 g	7,3
3 <sup>e</sup> — .. 145 g	9,5 g	6,5
4 <sup>e</sup> — .. 70 g	4,8 g	6,8

Si le chauffage répété de l'aldol ne provoquait pas en même temps la polymérisation partielle et la déshydratation partielle, le procédé des distillations répétées permettrait de transformer l'aldol intégralement en aldéhyde initial. La scission a lieu, d'autre part, au cours de plusieurs réactions chimiques. Wegschneider a obtenu l'acétate d'éthylidène par action de l'anhydride acétique (10). En faisant agir l'amalgame de Mg sur l'aldol, Ostromysslenski (2) a observé la formation d'acétate de méthylallyle : la molécule d'acide acétique ne peut provenir que de l'éthanal formé par scission thermique de l'aldol.

La scission thermique est une propriété générale des aldols. Elle a lieu à l'ébullition dans le vide et, dans quelques cas, par chauffage à pression ordinaire. L'introduction d'un noyau benzénique ou furanique dans la molécule facilite la scission. Plusieurs réactions chimiques fournissent des composés provenant de la scission des aldols. Sous l'action de  $CO_3K_2$ , le citral s'hydrate, puis se scinde en méthylhepténone et éthanal (39). Le triacétate de l'aldol mixte isobutanalméthanal, sous l'action de  $SO_4H_2$  dilué, donne de l'isobutanal et du formol (19). Sous l'influence de KOH alcoolique, l'aldol de l'isobutanal se dédouble partiellement en isobutanal (40). Il en est de même pour l'aldol mixte méthyl-2-butanal-méthanal (41). La dynamique de la scission a été étudiée par Usherwood (42) sur l'aldol de l'isobutanal. La réaction :






est réversible en présence de  $\text{CO}_3\text{K}_2$ . A  $60^\circ$ , l'équilibre est atteint pour 33,2 0/0 d'isobutanol et 66,8 0/0 d'isobutanaldol. On déplace l'équilibre vers la formation d'aldéhyde en diminuant la concentration de l'aldol, ou en élevant la température. A  $140^\circ$ , la scission est complète. Koelichen a obtenu les mêmes règles générales pour l'équilibre alcool diacétonique  $\rightleftharpoons$  acétone (43).

### Homologues de l'aldol.

TABLEAU I.

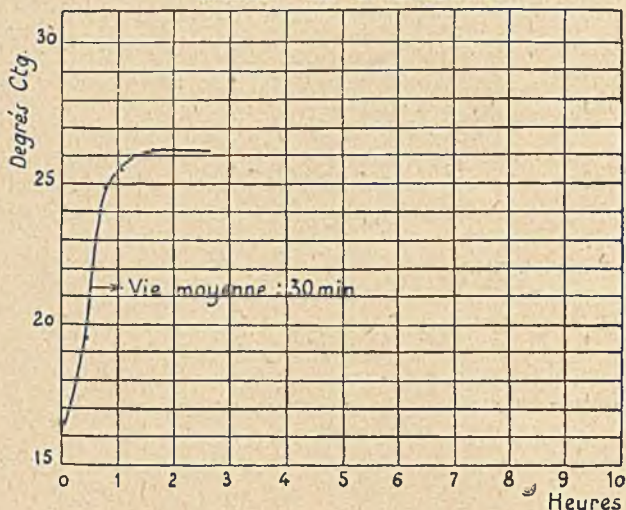
Formule de l'aldol	Conditions de scission	Références
$\text{CH}_2.\text{CHOH}.\underset{\text{CH}_2}{\overset{\text{CH}_2}{\text{C}}}.\text{CHO}$	Eb 12 mm 74-76°	(7)
$\text{C}_2\text{H}_5.\text{CHOH}.\underset{\text{CH}_2}{\overset{\text{CH}_2}{\text{C}}}.\text{CHO}$	Chauffage sous 760 mm	(7, 11)
$\text{C}_2\text{H}_5.\text{CHOH}.\underset{\text{CH}_2}{\overset{\text{CH}_2}{\text{C}}}.\text{CHO}$	d°	(12)
$\text{C}_3\text{H}_7.\text{CHOH}.\underset{\text{CH}_2}{\overset{\text{CH}_2}{\text{C}}}.\text{CHO}$	d°	(14)
$\text{C}_3\text{H}_7.\text{CHOH}.\underset{\text{CH}.\text{CH}_2}{\overset{\text{CH}.\text{CH}_2}{\text{C}}}.\text{CHO}$	Ebullition 20 mm	(15)
$\text{CH}_2.(\text{CH}_2)_3-\left[ \begin{array}{c} \text{---CH} \quad \text{CH---} \\   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{C}_3\text{H}_7 \end{array} \right]_2\text{---CHO}$	Chauffage sous 760 mm	(37)
$\text{C}_6\text{H}_5.\text{CHOH}.\underset{\text{CH}_2}{\overset{\text{CH}_2}{\text{C}}}.\text{CHO}$	Chauffage sous 4 mm	(16)
$\text{C}_6\text{H}_5.\text{CHOH}.\underset{\text{CH}_2}{\overset{\text{CH}_2}{\text{C}}}.\text{CHO}$	Chauffage dans le vide	(38)
$\text{HO}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CHOH}.\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}.\text{CHO}$	Chauffage sous 20 mm	(7)
 $\text{---CHOH}.\underset{\text{CH}_2}{\overset{\text{CH}_2}{\text{C}}}.\text{CHO}$	Chauffage sous 2 mm	(18)

### Produits supérieurs de condensation.

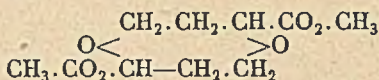
1° *L'aldol dimère.* — Il se forme avec dégagement de chaleur et en absence de tout catalyseur. J'ai mesuré la chaleur dégagée en

recevant immédiatement le distillat d'aldol dans un thermostat. Par molécule-gramme de dimère formé, la réaction dégage 14,2 calories. La courbe des températures indique, comme la courbe des indices de réfraction, que la vie moyenne de l'aldol est d'environ 30 minutes.

*Chaleur de dimérisation.*



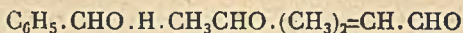
L'aldol dimère ne cristallise qu'un jour après la distillation, en prismes anorthiques, fondant, à 90° (44). Il se dissout en toutes proportions dans l'eau et l'alcool. Dans l'éther, il est soluble à raison de 5 0/0 à la température ordinaire. Puisque, par simple ébullition, il se dissocie en deux molécules de monomère, on admet que les liaisons entre les deux molécules sont plus faibles : d'où les termes « dérivé d'association » et « liaison par covalence ». Toutefois, par acétylation on obtient un véritable dérivé dioxonique, que Bergmann a représenté par (45) :



L'aldol dimère ne s'oxyde pas à l'air. Avec CNH naissant, il conserve son individualité en donnant le composé :

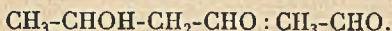


2° *Dérivés d'addition avec une molécule d'aldéhyde.* — Ces composés sont du type général : 1-aldol. 1-aldéhyde. Stritar (38) a obtenu un composé de ce genre avec l'isobutanal et l'aldéhyde benzoïque :





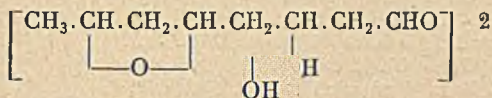
Le benzoate d'aldol de Freer (24) est à classer dans la même catégorie. Il semble qu'il se forme un dérivé analogue au cours de l'aldolisation de l'éthanal. Schilow (46) a constaté que l'aldol brut, chauffé dans le vide, à 60°, puis réduit catalytiquement, fournit des quantités notables d'éthanol. Il en conclut à l'existence d'un composé oxydique ayant pour formule brute :



Ce composé se dissocie à la première distillation où l'on voit environ 1/3 de l'aldol brut s'éliminer à l'état d'aldéhyde (43).

3° *Dialdane*. — Würtz (47) a obtenu le dialdane par action prolongée de ClH au cours de l'aldolisation. C'est un solide, fondant à 139-140°, très soluble dans l'alcool et dans l'eau chaude, peu soluble dans l'éther. Würtz lui attribue la constitution d'un époxy-2.4-octanol-6-al-8 (48).

4° *Isodialdane ou tétraldane*. — C'est le produit qu'on obtient par chauffage prolongé de l'aldol à 80°. C'est un solide cristallisé, fondant à 112-113°. Lobry de Bruyn admet (49) qu'il résulte d'une dimérisation du dialdane et lui attribue la formule :



chauffé à 150°, il se décompose partiellement en aldéhyde crotonique. On possède peu de résultats certains sur la nature du dialdane et du tétraldane.

### Conclusion.

En examinant l'ensemble des réactions connues de l'aldol, on constate que ce corps a trois propriétés chimiques qui prédominent et qui relèguent toutes les autres réactions au second plan. Ce sont : la déshydratation, la scission et la condensation sur lui-même. Si on cherche le pourquoi de ces propriétés sur la formule de constitution  $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_2\text{-CHO}$ , on ne voit aucune corrélation satisfaisante entre les deux fonctions. Les alcools secondaires en solution aqueuse, ne présentent pas, comme l'aldol, un équilibre : alcool  $\rightleftharpoons$  carbure éthylénique +  $\text{H}_2\text{O}$ . Seule la mobilité de l'hydrogène en  $\alpha$  apporte un début d'« explication ». En fait, on constate que l'hydrogène en  $\gamma$  est au moins aussi mobile que celui en  $\alpha$ . Cela apparaît avec la condensation de l'aldol sur lui-même : il donne une chaîne carbonée normale en  $\text{C}_8$ . Enfin, la rupture de la chaîne carbonée de l'aldol sous l'influence d'une élévation de température relativement faible (environ 100°) n'est une propriété ni des alcools secondaires, ni des aldéhydes. Les trois propriétés fondamentales de l'aldol considérées à la lumière des propriétés générales des aldéhydes et des alcools secondaires, sont plutôt des particularités qui appartiennent aux aldols seuls. Pour rendre compte de ces particularités, j'ai essayé de déterminer la structure

moléculaire de l'aldol et d'établir les relations qui peuvent exister entre la structure moléculaire et les particularités chimiques.

## BIBLIOGRAPHIE.

- (1) WÜRTZ A. *C. R. Ac. Sc.*, 1873, 76, 1165.
- (2) OSTROMYSSLENSKI I., *Central-Blatt.* 1916, 1, 780.
- (3) FITTIG, LEPERE, *Liebig's Ann.*, 334, p. 85.
- (4) LOBRY DE BRUYN, *Bull. Soc. Chim.* (2), 1884, 42, 164.
- (5) FRANKE, KOHN, ZWIANER, *Monatsh. f. Chem.*, 1906, 27, 1118.
- (6) ABELMANN, *Ber.*, 1909, 42, 2500.
- (7) GRIGNARD V., ABELMANN, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1910, 7, 638.
- (8) RIEDEL A., *Liebig's Ann.*, 1908, 361, 89.
- (9) HALPERN, *Monatsh. f. Chem.*, 1901, 22, 60.
- (10) WEGSCHNEIDER R., SPATH E., *Monatsh. f. Chem.*, 1910, 31, 997.
- (11) THALBERG, *Monatsh. f. Chem.*, 1898, 19, 154.
- (12) KOHN L., *Monatsh. f. Chem.*, 1901, 22, 29.
- (13) GRIGNARD V., ILIESCO, *C. R. Ac. Sc.*, 1930, 180, 556.
- (14) BRÄUCHBAR, *Monatsh. f. Chem.*, 1896, 17, 637.
- (15) PLATTENSTEINER, *Monatsh. f. Chem.*, 1901, 22, 14, 311.
- (16) HACHOFER Th., *Monatsh. f. Chem.*, 1901, 22, 95.
- (17) HERZOG O., KRUH O., *Monatsh. f. Chem.*, 1900, 21, 1095.
- (18) LINDAUER, *Monatsh. f. Chem.*, 1900, 21, 72.
- (19) WESSELY L., *Monatsh. f. Chem.*, 1900, 21, 216.
- (20) TRENER, *Monatsh. f. Chem.*, 1900, 21, 1111.
- (21) FRICKE, *Zeits. f. physiol. Chem.*, 1921, 116, 129.
- (22) KASUYA, *Journ. Am. Chem. Soc.*, 1937, 59, 2742.
- (23) WÜRTZ A., *Bull. Soc. Chim.* (2), 1872, 17, 436.
- (24) FRÉRE P. C., *Liebig's Ann.*, 1896, 293, 328.
- (25) BERGMANN H., KANN, *Liebig's Ann.*, 1924, 438, 278.
- (26) WÜRTZ A., *C. R. Ac. Sc.*, 1878, 87, 45.
- (27) WÜRTZ A., *C. R. Ac. Sc.*, 1883, 97, 1525.
- (28) WÜRTZ A., *C. R. Ac. Sc.*, 1881, 92, 1438.
- (29) MAC LEOD, *Amer. Chem. Journ.*, 1907, 37, 31.
- (30) CHARON, *Ann. de Chim. et Phys.* (7), 1899, 17, 199.
- (31) GRIGNARD V., REIF J., *Bull. Soc. Chim.*, 1907, p. 114.
- (32) WINSTEIN, LUCAS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, 59, 1461.
- (33) LANGENBECK, SAURBIER, *Ber.*, 1937, 70B, 1540.
- (34) WÜRTZ A., *C. R. Ac. Sc.*, 1883, 97, 1169.
- (35) HOLLEMAN, *Traité de chimie organique*, 3<sup>e</sup> éd., p. 123.
- (36) FRANKE A., WEYL, *chimie organique*, 1911, 2, 272.
- (37) BRUYLANTS, *Ber.*, 8, 415.
- (38) STRITAR M. J., *Monatsh. f. Chem.*, 1899, 20, 617.
- (39) VERLEY, *Bull. Soc. Chim.* (3), 1897, 17, 175.
- (40) FRANKE A., *Monatsh. f. Chem.*, 1900, 21, 1122.
- (41) NEUSTÄDTER V., *Liebig's Ann.*, 351, 296.
- (42) USHERWOOD E., *Journ. Chem. Soc.*, 1923, 123, 1717.
- (43) KOELICHEN, *Zeits. f. physik. Chem.*, 1900, 33, 129.
- (44) WÜRTZ A., *C. R. Ac. Sc.*, 1896, 83, 255.
- (45) BERGMANN M., MIKELEY A., LIPPMANN E. V., *Ber.*, 1929, 62, 1467.
- (46) SCHILOW E. A., *Zentral-Blatt.*, 1935, 2, 2879.
- (47) WÜRTZ A., *Bull. Soc. Chim.* (2), 1877, 28, 169.
- (48) WÜRTZ A., *C. R. Ac. Sc.*, 1881, 92, 1371.
- (49) LOBRY DE BRUYN, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 1900, 19, 173.



N° 3. — Note de laboratoire : Action des organo-lithiens sur l'antraquinone ; par M. Antoine WILLEMART.

(22.6.41.)

Il peut y avoir souvent un réel avantage à effectuer des synthèses organiques en remplaçant les dérivés organo-magnésiens par les dérivés correspondants organo-lithiens qui sont beaucoup plus réactifs.

On présente comme exemples les réactions de l'antraquinone avec le phényl-lithium, le parabiphényl-lithium et le para-diméthyl-amino-phényl-lithium, ce dernier donnant un diquinol nouveau décrit à cette occasion.

On a fréquemment constaté les mauvais rendements obtenus dans l'action des composés organomagnésiens sur l'antraquinone. Ces mauvais rendements ont été attribués soit à l'action réductrice du magnésien, soit au peu de solubilité de l'antraquinone dans l'éther (milieu généralement utilisé pour préparer les magnésiens), soit encore à la précipitation du complexe magnésien formé sur les particules d'antraquinone si celle-ci n'est pas suffisamment pulvérisée.

L'action du bromure de phényl-magnésien, en particulier, a été étudiée primitivement par Haller et Guyot (1), puis successivement par de nombreux auteurs (2 à 6), mais ce n'est qu'assez récemment que l'on a décrit des modes opératoires pratiques permettant d'effectuer la réaction avec un rendement suffisamment élevé. Suivant Dufraisse et Le Bras (7), un procédé consiste à verser sur une suspension d'antraquinone dans le toluène un excès de solution étherée de bromure de phényl-magnésium (double de la quantité théorique) : après distillation de l'éther, on chauffe au reflux du toluène. Dans ces conditions le rendement en diquinols correspondants serait de 50-55 0/0.

Allen et Gibbon (8) ajoutent directement l'antraquinone dans un excès de solution étherée de bromure de phénylmagnésium, puis ils remplacent l'éther éthylique par l'oxyde de butyle, ce qui permet de chauffer à 100-105°. Dans ce cas, le rendement pourrait atteindre 80 0/0.

Ces deux procédés améliorent nettement les rendements obtenus antérieurement : ils utilisent, tous deux en principe, un solvant à point d'ébullition élevé permettant de dissoudre l'antraquinone (trop peu soluble dans l'éther ordinaire) et surtout d'élever la température pour « forcer » la réaction.

Ayant eu l'occasion de noter la grande réactivité de composés organo-lithiens, nous nous sommes proposés d'étudier l'action de quelques-uns d'entre eux sur l'antraquinone en vue de comparer leur comportement avec celui des organomagnésiens.

Le phényl-lithium, préparé en solution étherée, réagit très facilement sur l'antraquinone à la température ordinaire : il n'est plus besoin d'employer un solvant auxiliaire pour « forcer »

la réaction, ni de préparer l'antraquinone sous une forme très divisée comme l'ont recommandé d'abord Kovache (4), puis plus récemment Allen et Gibbon (8). De plus, il est inutile d'employer un excès de composé organométallique comme cela a toujours été fait antérieurement avec les organo-magnésiens. Il suffit de projeter l'antraquinone sous forme commerciale par petites portions dans une solution de phényl-lithium pour que la réaction se produise immédiatement avec un léger dégagement de chaleur : quand la quantité théorique d'antraquinone (calculée en tenant compte du rendement en organolithien) a été ajoutée on chauffe, comme d'habitude, au reflux de l'éther. Après hydrolyse et traitement convenable on ne trouve que peu ou pas d'antraquinone inaltérée et les rendements en produits obtenus ont varié suivant nos opérations entre 92 et 98 0/0.

Une particularité mérite en plus d'être signalée. La réaction normale d'un organo-métallique sur l'antraquinone doit donner naissance à deux diquinols diastéréoisomères : effectivement, avec le bromure de phényl magnésium, Dufraisse et Le Bras (7) ont trouvé à côté du diquinol fondant à 263° une petite quantité de son isomère fondant d'abord à 185°, puis définitivement à 195°-196°. — Ce deuxième isomère s'obtenant avec un rendement très faible (de l'ordre de 1 0/0) avait complètement échappé aux expérimentateurs précédents. En utilisant le phényl-lithium on obtient d'emblée un mélange des deux diquinols diastéréoisomères fondant vers 180° : on a donc préparé par l'action du phényl-lithium une beaucoup plus grande proportion de l'isomère fondant le plus bas que par l'action du bromure de phényl-magnésium.

\* \* \*

Nous avons eu l'occasion de faire réagir sur l'antraquinone deux autres composés organolithiens : le biphenyllithium et le diméthylaminophényllithium. — Dans l'un et l'autre cas, nous avons constaté que comme précédemment la réaction se faisait très rapidement dans l'éther ordinaire sans l'emploi de solvant auxiliaire et sans qu'il soit besoin d'élever la température au delà de celle autorisée par l'ébullition de l'éther.

\* \* \*

Ces expériences sont à rapprocher de celles de Wittig et de ses collaborateurs qui, ayant constaté l'absence de réaction du bromure de phényl-magnésium sur le phtalate de méthyle, le benzhydrynaphtolate d'éthyle, le diphenyl-9.9-acénaphthénone-10, ont remarqué la grande réactivité du phényl-lithium sur ces composés. — A tel point que Wittig (11) préconise le phényl-lithium comme étant le meilleur réactif pour le groupe carbonyle.

On voit, par ces exemples, qu'il peut y avoir un réel avantage à effectuer des synthèses organiques en remplaçant les organo-magnésiens par les organo-lithiens.



## PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Les organo-lithiens ont été préparés par attaque du lithium par le bromure correspondant (bromobenzène, para-bromobiphényle, para-bromodiméthylaniline) en présence d'éther ordinaire, sous atmosphère d'azote.

*Action du phényl-lithium sur l'antraquinone : Dihydroxy-9.10-dihydro-9.10 diphényl-9.10 anthracène.*

Dans un appareil approprié on met 150 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre et 5 g 4 de lithium coupé en petits morceaux. On ajoute petit à petit 64 g de bromobenzène dans 150 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre. On constate qu'il y a réaction par attaque de lithium. Quand cette réaction est terminée (au bout de 2 à 3 heures) on ajoute par petites portions 35 g d'antraquinone : chaque addition provoque une réaction avec un léger échauffement. A la fin tout le liquide prend une belle couleur orangée. On chauffe au reflux pendant 1/2 heure, puis l'on hydrolyse par la glace. — Après évaporation de l'éther, on filtre le résidu solide, on le sèche et on l'épuise méthodiquement à l'acétate d'éthyle pour séparer l'antraquinone qui n'aurait pas réagi. En général on ne trouve que des traces d'antraquinone. La solution dans l'acétate d'éthyle est évaporée à sec, on obtient 60 g de produit brut (rendement 95 0/0) que l'on purifie par cristallisation dans le toluène. Après une première cristallisation on obtient 40 g de produit fondant vers 180°.

Nous avons vérifié que ce mélange des deux diquinols se réduisait facilement en diphényl-9.10 anthracène par réduction par l'iodure de potassium en milieu acétique suivant la méthode d'Haller et Guyot (1).

*Action du biphényl-lithium sur l'antraquinone : Dihydroxy-9.10-dihydro-9.10 dibiphényl-9.10 anthracène. \**

Le biphényl-lithium fut préparé suivant la méthode donnée par Gilman (9) par l'action de 6 g de parabromobiphényle sur 0 g 4 de lithium dans 30 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre en atmosphère d'azote. On ajoute 2 g d'antraquinone par petites portions : il se produit une réaction assez vive et il se forme un précipité brun foncé. — Après reflux pendant 1 heure, le produit est hydrolysé par la glace, l'éther est évaporé. Le résidu solide essoré, séché, est extrait à l'acétate d'éthyle; cette solution est évaporée à sec, et le résidu (6 g) recristallisé dans le toluène donne des aiguilles incolores fondant à 210-212°.

\* L'obtention du dihydroxy-9.10 dihydro-9.10 dibiphényl-9.10 anthracène ainsi que sa transformation en carbure dibiphényl-9.10 anthracène et le photooxyde de ce dernier ont déjà été publiés par ailleurs (voir 10).

*Action du diméthylaminophényl-lithium sur l'anthraquinone. Dihydroxy-9.10 dihydro-9.10 di(diméthylaminophényl)-9.10-anthracène.*

Le diméthylaminophényl-lithium a été préparé en atmosphère d'azote par l'action de 6 g de parabromodiméthylaniline dissous dans l'éther anhydre sur 0,42 de lithium. — La réaction est très rapide. — L'addition par petites portions d'anthraquinone provoque une vive réaction et l'on obtient finalement un mélange réactionnel orangé. — Après hydrolyse et traitement habituel on a 6 g 5 de produit que l'on extrait à l'acétate d'éthyle et que l'on fait cristalliser dans le toluène.

Le dihydro-9.10 dihydro-9.10 di(diméthylaminophényl)-9.10 anthracène se présente sous forme d'aiguilles incolores fondant vers 254° avec décomposition.

Analyse. C Trouvé 79,82; 79,68 et 79,62 H Trouvé 6,28; 6,16 et 6,35  
Théorie pour C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> C 80,00 H 6,65

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) A. HALLER et A. GUYOT, *C. R.*, 1904, 138, 327; *Bull. Soc. Chim.*, 1904, 31, 795.
- (2) A. GUYOT et Ch. STAEBLING, *Bull. Soc. Chim.*, 1905, 33, 1104.
- (3) R. PADOVA, *Ann. Chim.*, 1910, 19, 353.
- (4) A. KOVACHE, *Ann. Chim.* (9), 1918, 10, 184.
- (5) C.-K. INGOLD et P.-G. MARSHALL, *J. Chem. Soc.*, 1926, 3080.
- (6) E. de BARRY-BARNETT, J.-W. COOK et J.-L. WILTSHIRE, *J. Chem. Soc.*, 1927, 1724.
- (7) Ch. DUFRAISSE et J. LE BRAS, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1937, 4, 1037.
- (8) C.-F.-H. ALLEN et Mc R.-W. GIBBON, *Canad. J. Research*, 1938, 16 B, 35.
- (9) H. GILMAN et F. BREUER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1933, 55, 1262.
- (10) D. DUVEEN et A. WILLEMART, *J. Chem. Soc.*, 1939, 116.
- (11) G. WITTIG et H. PETRI, *Ber.*, 1935, 68, 924.

Laboratoire de Chimie organique. Institut de Chimie, Paris.

N° 4. — Chaleurs de combustion de dérivés nitrés phénoliques; par Marius BADOCHÉ.

(24.1.41.)

Les chaleurs de combustion des substances suivantes ont été déterminées : dinitro-2.4 phénol, 3513,9 cal.; dinitro-2.6 phénol, 3547,5 cal.; dinitro-2.4 anisol, 4139,9 cal.; dinitro-2.4 phénéto, 4587,7 cal.; trinitro-2.4.6 phénol, 2695,6 cal.; trinitro-2.4.6 *m*-crésol 3171,6 cal.; trinitro-2.4.6 anisol, 3270,5 cal.; et trinitro-2.4.6 phénéto, 3677 cal. Les résultats sont exprimés en cal. 15°, ils correspondent à la chaleur de combustion isothermique à volume constant et à 17° de 1 gramme de matière (vide).

De ces mesures, ainsi que de celles faites antérieurement, on a pu constater que l'effet thermique provoqué par la présence.



dans la même molécule, des deux substituants OH et NO<sub>2</sub>, est moins accentué que lorsque chacun d'eux entre séparément dans la molécule benzénique. D'autre part, on a vérifié que de deux isomères de position, celui dont tous les substituants sont contigus possède la plus grande chaleur de combustion, c'est-à-dire une moindre chaleur de formation; on a rapproché cette observation de la notion d'empêchement stérique.

Nos déterminations de chaleurs de combustion ont porté, au cours de cette étude, sur les dinitro-2.4, les trinitro-2.4.6, phénols, anisols et phénétols, ainsi que sur le dinitro-2.6 phénol et le trinitro-2.4.6 m. crésol. En vue de compléter cette série et de préciser certaines relations existant entre les chaleurs de combustion et la position des groupements substituants dans les molécules isomères, nous avons pensé y ajouter des dérivés dinitrés du m. crésol.

Les dérivés dinitrés de celui-ci sont déjà connus, mais leur obtention, en quantité importante, ne s'avère pas d'un accès facile. Nous avons tenté néanmoins de préparer l'un d'eux, le méthyl-1 hydroxy-3 dinitro-2.4 benzène en partant de l'acide sulfonique-6 correspondant. Celui-ci, ou son sel de sodium, s'obtient facilement en suivant le mode opératoire décrit par Marquoyrol et Loriette (1). Une fois en possession de l'acide sulfonique, on pouvait escompter arriver au dinitro-2.4 m. crésol par une désulfonation appropriée. L'opération, tentée par chauffage à reflux de l'acide sulfonique avec une solution diluée au demi d'acide sulfurique, a complètement échoué. L'élimination du groupement SO<sub>3</sub>H ne se fait que très lentement et se trouve accompagnée de la perte d'un des groupements NO<sub>2</sub>. Finalement, on recueille un peu de substance colorée en jaune, bien cristallisée, et qui s'identifie par son point de fusion, F = 55°-56°, avec le méthyl-1 hydroxy-3 nitro-4 benzène.

Parmi les substances que nous avons examinées, quelques-unes avaient fait antérieurement l'objet de déterminations thermo-chimiques; l'acide picrique, entre autres, tant par ses propriétés explosives que tinctoriales (2) avait suscité plusieurs mesures. Par contre, pour certaines autres, notamment le dinitro-2.6 phénol, le dinitro-2.4 anisol, le dinitro-2.4 phénétol, on ne possédait encore aucune valeur quand notre étude fut commencée. Les présentes mesures ont été effectuées à l'aide du dispositif calorimétrique utilisé au cours de nos précédents essais (3), son équivalent en eau était de 2499,6 cal. pour une pression d'oxygène de 30 atmosphères. Toutefois, dans le cas du trinitrophénol et du trinitro m. crésol, l'équivalent en eau s'est trouvé modifié à la suite d'un accident, nous l'indiquerons par ailleurs.

*Dinitro-2.4 phénol* (1) HO.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(2.4) ou C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>

Le dinitrophénol a été purifié par cristallisations répétées dans l'acétone et dans l'alcool, il fond alors à 113°, 5-114° (bain

d'acid. sulf.). Une dernière cristallisation dans le mélange ligroïne-benzène n'amène pas de changement.

Un nouvel échantillon, de provenance différente, fournit également des cristaux légèrement colorés en jaune et fondant à la même température.

Les résultats obtenus sont résumés au tableau I. Pres. d'oxy., 30 atmos.; q. exp., 3515,7 cal./g. (\*); q. isotherm. (vide), 3513,9  $d^{24} = 1,683$  (4).

*Dinitro-2.6 phénol* (1)  $\text{HO.C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$  (2.6) ou  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_5\text{N}_2$

Les mesures ont été effectuées sur deux échantillons de dinitro-2.6 phénol. L'un était constitué par un mélange ne contenant guère que 60 0/0 du produit cherché, la purification de cet échantillon a été laborieuse; il a fallu près d'une dizaine de cristallisations dans le chloroforme et la ligroïne avant d'arriver à une substance présentant un point de fusion constant à 63°, 5-64° (bain d'ac. sulf.).

L'autre échantillon a donné le dinitrophenol pur après deux cristallisations,  $F = 64^\circ$ . Le mélange des deux échantillons fondait sans dépression.

Les résultats sont donnés au Tableau II. Pres. d'oxy., 30 atmos.; q. exp., 3549,3 cal./g.; q. isotherm. (vide), 3547,5 cal./g., on a utilisé la densité du dinitro-2.4 phénol pour le calcul de la chaleur de combustion rapportée au vide.

*Dinitro-2.4 anisol* (1)  $\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$  (2.4) ou  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5\text{N}_2$

Le dinitroanisole a été purifié par cristallisation dans l'acétone d'abord, dans l'alcool ensuite. Les cristaux sont sensiblement incolores et fondent à 95°, 5-96° (bain d'ac. sulf.) et à 96° (fus. inst.).

Dans Beilstein (5), le point de fusion du dinitro-2.4 anisol oscille entre 86°,9 et 89°. En 1930, Werther et Baak (6) ont montré qu'il existait une modification polymorphique fondant à 94°, 55, c'est-à-dire sensiblement à la même température que celle que nous venons d'indiquer. Nous avons pu reproduire la forme cristalline fondant bas, par ébullition pendant 20 minutes de la solution alcoolique des cristaux  $F = 96^\circ$ ; après refroidissement, spontanément il s'est déposé des cristaux allongés et plats fondant à 87-88° (fus. inst.). En possession de germes cristallins des deux formes, il fut facile de reproduire l'une ou l'autre à partir de solution alcoolique. Le passage de la forme  $F = 88^\circ$  à celle  $F = 96^\circ$ , qui est le plus facile, s'effectue commodément par simple fusion des cristaux  $F = 88^\circ$ , après refroidissement, on recueille les

(\*) La valeur 3524,8 cal./g., qui nous a été attribuée par E. BURLOT dans un mémoire paru au *Mémorial des Poudres*, 1939, 29, 262, est erronée par suite d'une erreur typographique. A la place de cette valeur, il faut lire 3514,8 cal./g. La différence entre ce dernier nombre et celui du présent mémoire provient d'un réajustement de l'équivalent en eau de la bombe.



cristaux F = 96°. Nos déterminations ont porté sur les cristaux fondant à 96°.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau III. Pres. d'oxy., 30 atmos.; q. exp.; 4142,4 cal./g., q. isotherm. (vide), 4139,9 cal./g. à 17°;  $d_{15} = 1,546$  (6).

TABLEAU I.

*Dinitro-2.4 phénol.*

N <sup>os</sup>	Poids de subst.		Poids de coton poudre	Accroissement de température		NO <sub>2</sub> H Sol. n/10 en cm <sup>3</sup>	Chaleur de combust. par g à 17°	
	(air)	(vide)		Observé	Corrigé		Expéri-ment. (air)	Iso-therm. (vide)
1	1,4994	1,5002	0,0026	2,117	2,12	13,90	3516,7	3514,9
2	1,5921	1,5930	0,0020	2,247	2,249	13,60	3515,6	3513,7
3	1,7009	1,7018	0,0021	2,399	2,401	13,20	3514,3	3512,5
4	1,7592	1,7602	0,0024	2,481	2,485	12,65	3517,3	3515,4
5	1,7552	1,7562	0,0021	2,475	2,4775	12,85	3514,8	3512,9
MOYENNE .....							3515,7	3513,9

TABLEAU II.

*Dinitro-2.6 phénol.*

1	1,4877	1,4885	0,0013	2,118	2,122	11,2	3552,3	3550,5
2	1,6776	1,6785	0,0015	2,387	2,390	12,3	3548,3	3546,5
3	1,5181	1,5189	0,0009	2,161	2,1625	12	3547,7	3546,0
4	1,6186	1,6195	0,0014	2,304	2,3065	12,2	3548,9	3547,1
MOYENNE .....							3549,3	3547,5

TABLEAU III.

*Dinitro-2.6 anisol.*

1	1,6581	1,6591	0,0023	2,756	2,7585	13,60	4143,3	4140,9
2	1,7328	1,7339	0,0021	2,880	2,882	13,80	4143,0	4140,4
3	1,8188	1,8199	0,0021	3,021	3,023	13,80	4140,8	4138,4
4	1,7589	1,7600	0,0016	2,921	2,924	13,90	4142,7	4140,2
MOYENNE .....							4142,4	4139,9

TABLEAU IV.

*Dinitro-2.4 phénétol.*

1	1,5488	1,5499	0,0023	2,850	2,858	14,60	4594,5	4591,4
2	1,5897	1,5908	0,0008	2,925	2,930	13,80	4592,3	4589,4
3	1,6230	1,6241	0,0021	2,986	2,9895	14,70	4587,1	4584,2
4	1,5032	1,5042	0,0020	2,768	2,771	14,00	4590,2	4587,3
5	1,5893	1,5904	0,0024	2,927	2,929	14,10	4589,3	4586,3
6	1,6625	1,6636	0,0019	3,059	3,064	14,10	4590,8	4588,0
MOYENNE .....							4590,7	4587,7

TABLEAU V.

*Trinitro-2.4.6 phénol (acide picrique).*

1	1,1997	1,2003	0,0015	1,301	1,300	11,80	2696,7	2695,4
2	1,7393	1,7402	0,0018	1,878	1,883	13,60	2697,6	2696,2
3	1,8093	1,8102	0,0019	1,953	1,9565	13,50	2695,0	2693,6
4	1,8273	1,8282	0,0019	1,976	1,979	14,30	2698,6	2697,5
MOYENNE .....							2698,9	2695,6

TABLEAU VI.

*Trinitro-2.4.6 m. crésol.*

N <sup>o</sup>	Poids de subst.		Poids de coton poudre	Accroissement de température		NO <sub>2</sub> H Sol. n/10 en cm <sup>3</sup>	Chaleur de combust. par g à 17°	
	(air)	(vide)		Observé	Corrigé		Expériment. (air)	Isotherm. (vide)
1	1,5368	1,5377	0,0017	1,952	1,9535	12,30	3169,4	3167,7
2	1,8232	1,8243	0,0016	2,314	2,315	12,70	3167,9	3166,2
3	1,9325	1,9336	0,0016	2,453	2,4555	13,50	3170,2	3168,4
4	2,1048	2,1060	0,0017	2,668	2,669	13,70	3164,5	3162,9
5	1,8649	1,8660	0,0012	2,365	2,3675	13,70	3167,3	3165,6
				MOYENNE .....			3167,8	3166,1
6	2,0963	2,0975	0,0015	2,666	2,670	10,70	3173,9	3172,3
7	2,0967	2,0979	0,0020	2,666	2,671	10,50	3174,1	3172,5
8	2,1960	2,1973	0,0013	2,791	2,7945	10,70	3171,7	3170,1
				MOYENNE .....			3173,2	3171,6

TABLEAU VII.

*Trinitro-2.4.6 anisol.*

1	1,8836	1,8849	0,0024	2,475	2,478	12,85	3275,5	3273,5
2	1,9552	1,9566	0,0021	2,566	2,5675	11,80	3271,1	3269,0
3	1,8813	1,8826	0,0022	2,470	2,4725	12,30	3272,9	3270,8
4	1,7820	1,7832	0,0024	2,340	2,341	12,10	3270,7	3268,7
5	1,8409	1,8422	0,0014	2,416	2,4185	12,0	3272,6	3270,5
				MOYENNE .....			3272,5	3270,5

TABLEAU VIII.

*Trinitro-2.4.6 phénéto.*

1	1,8349	1,8360	0,0015	2,706	2,7085	11,8	3678,4	3676,3
2	1,8793	1,8804	0,0013	2,773	2,776	11,7	3681,6	3679,5
3	1,6807	1,6817	0,0012	2,479	2,4815	11,7	3678,8	3676,7
4	1,7495	1,7505	0,0017	2,580	2,5825	11,6	3677,8	3675,8
				MOYENNE .....			3679,1	3677,0

*Dinitro-2.4 phénéto* (1) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>. (NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (2.4) ou C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>

Les mesures ont été effectuées sur deux échantillons de dinitrophénéto; l'un avait été préparé depuis plus de vingt ans et l'autre le fut au moment de son utilisation. Les deux échantillons ont été purifiés séparément par recristallisation dans l'acétone et finalement dans l'alcool. Les cristaux sont incolores et fondent à 87°-88° (bain d'ac. sulf.). On peut remarquer que le point de fusion est sensiblement le même que celui du dinitroanisole (forme fondant bas); par contre le mélange des deux substances fond à 63°-69°.

Les résultats des mesures constituent le tableau IV. Pres. d'oxy., 25 atmos.; q. exp. 4590,7 cal./g.; q. isotherm. (vide) 4587,7 cal./g.; d<sub>20</sub> = 1,36; la densité a été déterminée par la méthode du flacon, en immergeant le dinitrophénéto dans l'eau.



*Trinitro-2.4.6 phénol* (1)  $(\text{HO})\cdot\text{C}_6\text{H}_2\cdot(\text{NO}_2)_3$  (2.4.6) ou  $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$ .

Le trinitrophénol ou acide picrique a été purifié par des cristallisations répétées dans l'alcool; la substance fond à  $121^\circ$ ,  $5-122^\circ$  (fus. inst.).

Les résultats se trouvent au tableau V; dans le cas particulier du trinitrophénol, l'équivalent en eau de la bombe et de ses accessoires s'est trouvé modifié à la suite d'un accident. Un nouvel étalonnage a fourni la valeur moyenne de  $2504,5$  cal./g. à  $17^\circ$ . — Pres. d'oxy., 25 atmos.; q. exp.,  $2696,9$  cal./g.; q. isotherm.  $2695,6$  cal./g.;  $d = 1,77$  (7).

*Trinitro-2.4.6 m. crésol* (1)  $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}\cdot(\text{OH})$  (3).  $(\text{NO}_2)_3$  (2.4.6) ou  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$ .

a) Du trinitro m. crésol industriel a été purifié par des cristallisations répétées dans l'alcool d'abord, dans l'eau ensuite et enfin dans l'éther. Dans tous les cas, on obtient un échantillon faiblement coloré en jaune et fondant à  $108^\circ-108^\circ,5$  (fus. inst.), lequel a fourni les résultats relatifs aux cinq premiers essais du tableau VI. Tout comme dans la série de mesures de l'acide picrique et pour les mêmes raisons, l'équivalent en eau de la bombe était de  $2504,5$ ; q. exp.,  $3167,8$  cal./g.; Pres. d'oxy., 25 atmos.

b) Une nouvelle série de déterminations a été effectuée avec un échantillon de trinitro m. crésol que nous avons préparé à partir de m. crésol pur. La nitration a été conduite suivant le mode opératoire décrit par Marquoyrol et Loriette (1). Le trinitro m. crésol après purification dans l'alcool fondait à  $109^\circ-109^\circ,5$ . Les résultats obtenus sont résumés dans les trois derniers essais du tableau VI. Pres. d'oxy., 25 atmos.; q. exp.;  $3173,2$  cal./g.; q. isotherm. (vide),  $3171,6$  cal./g.;  $d = 1,62$  (8). Ce sont ces dernières valeurs, que nous adopterons pour chaleurs de combustion du trinitro-2.4.6 m. crésol.

*Trinitro-2.4.6 anisol* (1)  $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_2\cdot(\text{NO}_2)_3$  (2.4.6) ou  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$ .

Le trinitroanisole a été purifié par cristallisation dans l'acétone d'abord, puis dans l'alcool méthylique. Les cristaux colorés en jaune pâle fondent à  $68^\circ,5-69^\circ$  (bain d'ac. sulf.).

Les résultats sont résumés au tableau VII. Pres. d'oxy., 30 atmos.; q. exp.,  $3272,5$  cal./g.; q. isotherm. (vide),  $3270,5$  cal./g.;  $d^{20} = 1,408$ .

*Trinitro-2.4.6 phénétol* (1)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_2\cdot(\text{NO}_2)_3$  (2.4.6) ou  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_7\text{N}_3$ .

Purifié par des cristallisations répétées dans l'alcool, le trinitrophénétol se présente en fines aiguilles légèrement colorées en jaune, fondant à  $80^\circ-80^\circ,5$  (fus. inst.).

Les résultats des mesures sont donnés au tableau VIII. Pres.

d'oxy., 30 atmos.; q. exp. 3679,1; q. isotherm. (vide), 3677 cal./g., la densité du trinitrophénétol n'ayant pas été déterminée, nous avons opéré la réduction des poids au vide par la méthode approchée de Schoolt (9).

Le tableau IX renferme l'ensemble des mesures effectuées jusqu'à ce jour, il fournit en même temps la comparaison de nos résultats avec ceux connus antérieurement. On n'y relève des divergences importantes qu'en ce qui concerne les dérivés trinitrés du m. crésol, de l'anisol et du phénétol; l'écart dépasse 1 0/0, dans le cas du trinitroanisol entre la valeur donnée par Rinkenbach et la nôtre.

## CONCLUSIONS.

Pour chaque substance étudiée, nous avons calculé les chaleurs de combustion moléculaires à volume constant  $Q_v$  et à pression constante  $Q_p$  (vide, isothermique) ainsi que les chaleurs de formation à partir des éléments. Les données numériques utilisées

TABLEAU IX.

Substances	cal./g	$Q_p$ K cal.	Noms des Auteurs
dinitro-2.4 phénol .....		648,7	Garner et Abernethy (10).
	3526,7		Rinkenbach (11).
	3524,0		Burlot et Thomas (12).
	3515,7	645,6	Badoche.
dinitro-2.4 anisol.....	4145,7		Burlot et Thomas (12).
	4142,4		Badoche.
dinitro-2.4 phénétol.....	4592,5		Burlot et Thomas (12).
	4590,7		Badoche.
trinitro-2.4.6 phénol .....		618,4	Berthelot (13).
	2691,6	621,2	Garner et Abernethy (10).
	2687,2		Pässler et König (2).
	2690		Rinkenbach (11).
	2696		A. Schmidt (14).
	2696,9	615,25	Burlot et Thomas (12).
	2696,9		Badoche.
trinitro-2.4.6 m. crésol.....	3200		A. Schmidt (14).
	3174,6		Burlot et Thomas (12).
	3173,2		Badoche.
trinitro-2.4.6 anisol.....	3236,1		Rinkenbach (11).
	3269,3		Burlot et Thomas (12).
	3272,5		Badoche.
trinitro-2.4.6 phénétol .....	3655		Tomioka et Takahashi (15).
	3679,7		Burlot et Thomas (12). (*)
	3679,1		Badoche.

(\*) C'est par suite d'une erreur que la valeur 3679,7 cal./g. a été attribuée dans le mémoire de E. BURLOT au trinitro-3.4.6 phénétol; il s'agit en réalité du trinitro-2.4.6.

pour le calcul de ces dernières sont identiques à celles employées dans nos précédentes publications (3); les résultats de ces calculs sont fournis par le tableau X. La comparaison des chaleurs de combustion, à pres. const., suggère les conclusions suivantes, lesquelles sont partiellement schématisées dans le tableau XI.

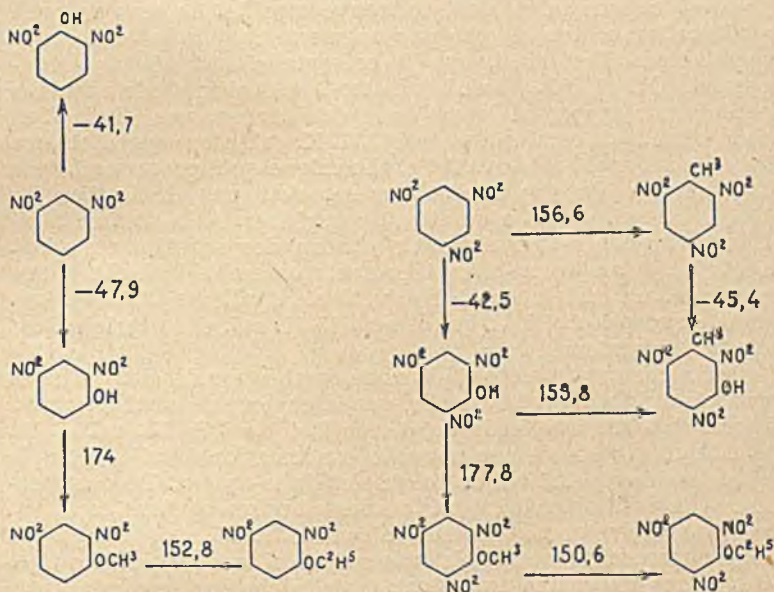


On remarquera qu'il y figure le m-dinitrobenzène, le trinitro-2.4.6 benzène et le trinitro-2.4.6 toluène, dont nous avons fait connaître précédemment les chaleurs de combustion; nous les reproduisons ici dans le but de faciliter les observations qui sont présentées.

TABLEAU X.

Substances	Formules	Poids moléculaire	$Q_p$ à 17° K cal.	$Q_p$ à 17° K cal.	C.F. p. 17° K cal.
dinitro-2.4p hénol.....	$C_6H_4O_2N_2$	184,04	646,72	645,27	+ 57,95
dinitro-2.6p hénol.....	$C_6H_4O_2N_2$	184,04	652,88	651,43	+ 51,79
dinitro-2.4 anisol.....	$C_7H_6O_2N_2$	198,06	819,95	819,29	+ 46,70
dinitro-2.4 phénétol.....	$C_8H_8O_2N_2$	212,07	972,95	972,08	+ 56,68
trinitro-2.4.6 phénol.....	$C_6H_3O_3N_3$	229,04	617,42	614,96	+ 54,08
trinitro-2.4.6 m-crésol.....	$C_7H_3O_3N_3$	243,06	770,89	768,72	+ 63,09
trinitro-2.4.6 anisol.....	$C_8H_5O_3N_3$	243,06	794,93	792,76	+ 39,05
trinitro-2.4.6 phénétol.....	$C_9H_7O_3N_3$	257,07	945,24	943,35	+ 51,23

TABLEAU XI.



1° La présence dans la même molécule de deux groupements substituants différents, OH et NO<sub>2</sub>, ne détermine pas une modification importante de l'effet thermique du radical CH<sub>2</sub>, quand l'addition de celui-ci a lieu sur un atome de carbone. En effet, l'accroissement de la chaleur de combustion conserve sensiblement la même valeur moyenne de 153 K. cal., enregistrée précédemment dans l'étude de molécules moins substituées.

La perturbation thermique, apportée par la présence simultanée de ces deux mêmes substituants, s'accroît quand l'addition de

$\text{CH}_2$  se fait sur l'atome d'oxygène; l'accroissement de la chaleur de combustion varie de 177,8 à 174 K. cal., alors que nous avons enregistré 171,5 K. cal. chez les éthers de phénols.

D'autre part, l'addition d'un atome d'oxygène au m. dinitrobenzène au trinitrobenzène sym., ainsi qu'au trinitrotoluène amène une diminution de la chaleur de combustion allant de 41,7 à 47,9 K. cal., nettement moins importante que lorsque la même addition a lieu sur les carbures correspondants; dans ce dernier cas, la diminution est de 51 K. cal.

Enfin la substitution, dans une molécule phénolique, d'un atome d'hydrogène par  $\text{NO}_2$  provoque une diminution de la chaleur de combustion de 28,7 à 36,4 K. cal., en général moins grande que lorsque la substitution se produit sur les carbures correspondants, la moyenne enregistrée était de 36 K. calories.

Il ressort, de ces quelques faits, que chaque groupement substituant ne correspond à un effet thermique déterminé que dans les molécules monosubstituées; dès que l'on passe à des molécules polysubstituées par des substituants différents, l'effet thermique propre à chaque substituant se trouve modifié. Le sens de cette modification se traduit par une augmentation de la chaleur de combustion. C'est ainsi, que la présence simultanée des groupements OH et  $\text{NO}_2$ , dans le trinitro-2.4.6 phénol par exemple, produit par rapport à la molécule de benzène, une diminution de la chaleur de combustion de 167,76 K. cal., alors que si chaque substituant avait conservé l'effet thermique qu'il provoquait dans le phénol, et dans le trinitrobenzène, c'est une diminution de 176,11 K. cal. que l'on aurait dû enregistrer. A la somme algébrique des effets thermiques de chacun des substituants vient s'ajouter, quand ceux-ci sont présents ensemble dans la même molécule, un certain coefficient variable d'ailleurs, 8,35 K. cal. dans l'exemple choisi, et qui atteint 15 K. cal. dans certains cas étudiés présentement.

2° La comparaison des chaleurs de combustion des deux dérivés dinitrés du phénol fait ressortir, que la chaleur de combustion du dérivé 2.6 surpasse celle du dérivé 2.4 de 6,16 K. cal. Cette constatation apporte une nouvelle confirmation à celle observée chez les dérivés dinitrés du toluène et du *m*-xylène. De deux isomères de position, celui, dont tous les groupements sont contigus, possède la plus grande chaleur de combustion. Le rassemblement de groupements fonctionnels autour de positions voisines les unes des autres, détermine une élévation de la chaleur de combustion, et par conséquent une diminution de la chaleur de formation. En constatant cette exaltation de l'effet thermique au cours d'une étude antérieure, nous faisons déjà ressortir qu'elle était en relation avec la notion d'empêchement stérique, nous en apportons une nouvelle preuve.

D'autres preuves tirées de la littérature viennent appuyer nos observations. Pour nous en tenir à la mesure les plus récentes, rappelons seulement les résultats des déterminations thermo-chimiques faites sur les isomères *cis* et *trans* de la série des acides succiniques diméthyliques, diéthyliques et diphényliques symé-



triques (16). Les dérivés cis, dont les substituants sont contigus, possèdent une chaleur de combustion plus grande que celle des dérivés trans, où les substituants sont éloignés. Les écarts observés sont évidemment peu élevés, autour de 1,5 K. cal. De même, l'étude des trois paires d'isomères méthylcyclohexanol cis et trans (17) a montré que les dérivés cis avaient une chaleur de combustion plus grande que les isomères trans, les écarts thermiques entre 2 isomères étant de l'ordre de 5 K. cal. Enfin, mentionnons que des trois méthylcyclohexanols, c'est le méthyl-2 cyclohexanol, dont les deux substituants occupent des positions contiguës, qui possède la plus grande chaleur de combustion; ce fait corrobore nos propres résultats. L'écart de ces chaleurs est encore faible, entre le dérivé méthylé-2 et le dérivé méthylé-3, il n'est que de 1 K. cal.; mais l'écart atteint 5 K. cal. entre le dérivé méthylé-2 et celui en 4 qui représente le plus grand éloignement des substituants.

Si on entrevoit la contribution précieuse, que pourraient apporter les mesures de chaleur de combustion dans la détermination de structure de l'isomérisation de position, parfois si laborieuse à résoudre, pour l'instant de nouvelles déterminations s'imposent, avant de généraliser ces quelques observations et d'en déduire avec certitude la proposition réciproque.

## BIBLIOGRAPHIE

- (1) MARQUEYROL et LORIETTE, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1919, 25, 370.
- (2) PASSLER et KÖNIG, *Zeit. für angew. Chem.*, 1931, 44, 304.
- (3) BADOCHÉ, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1941, 8, 212; *Ibid.* (5), 1938, 6, 570.
- (4) FELS, *Zeit. Kryst.*, t. 32, p. 381.
- (5) BEILSTEIN, t. 6, p. 254.
- (6) WERTHER BAAK, et *Zeit. Kryst.*, 1930, 73, 572.
- (7) BREDIG et MÖLLER, *Zeit. Kryst.*, 1929, 71, 331.
- (8) *Tables des Constantes et données numériques*. 1925-1926, Vol. VII, 1709.
- (9) SCHOORL, *Chem. Weekblad*, 1918, 15, 547. — BADOCHÉ, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1937, 4, 549.
- (10) GARNER et ABERNETHY, *Proc. R. Soc. London*, 1921, 99, 213.
- (11) RINKENBACH, *J. Am. Chem. Soc.*, 1930, 52, 116.
- (12) BURLOT et THOMAS, *Mémorial des Poudres* (XXIX), 1939, 262.
- (13) BERTHELOT. *Traité sur la force des matières explosives*, 1883, 248.
- (14) SCHMIDT, *Zeit. für das gesamte Schiess und Sprengstoffwesen*, 1934, 29, 259.
- (15) TOMIOKA et TAKAHASHI, *Rep. Res. Dep. Nav. Exp.*, 1934, 122. — *Tables internat. des Constantes*, 1931-1934, Vol. XI, 1<sup>re</sup> part., 12-31.
- (16) VERKADE ET HARTMAN, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1933, 52, 945.
- (17) SKITA et FAUST, *Ber.*, 1931, 64, 2878.

Paris, Collège de France  
Laboratoire de Chimie organique.

N° 5. — Dosage du fluor à l'état de fluorure de bismuth;  
par Louis DOMANGE.

(3.741.)

Le fluorure de bismuth se présente sous la forme d'un solide blanc, non gélatineux dans les conditions de l'analyse, se séparant facilement par filtration.

En respectant le mode opératoire indiqué, sa solubilité est négligeable.

Son poids moléculaire élevé est particulièrement favorable (coefficient analytique : 0,21428).

La précipitation se fait à froid à l'aide d'une solution acétique de nitrate de bismuth. Le fluorure est séché à 100°-105° puis pesé.

Le dosage est impossible en présence de certains ions tels que : Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>==</sup>, PO<sub>4</sub><sup>---</sup>.

Le dosage pondéral du fluor est une opération relativement délicate. C'est pourquoi un assez grand nombre de méthodes ont été proposées.

Jusqu'ici le meilleur procédé consistait à précipiter le fluor à l'état de fluorure de calcium. Ce produit est difficile à laver par filtration ou centrifugation, et sa manipulation demande beaucoup de temps.

Nous avons cherché à réaliser un dosage plus pratique et nous croyons que le fluorure de bismuth a, à ce point de vue, des avantages sur le fluorure de calcium.

Insoluble dans l'eau neutre, le fluorure de bismuth est soluble dans des solutions suffisamment acides. Il ne s'hydrolyse pas; il se différencie nettement par cette propriété des autres sels de bismuth. Il n'est pas gélatineux et sa manipulation est relativement rapide. Son poids moléculaire élevé lui donne un coefficient analytique particulièrement favorable. En effet, le rapport  $\frac{F}{F_3Bi}$  est

égal à 0,21428, alors que le rapport  $\frac{F}{F_2Ca}$  est égal à 0,48674.

Nous ne possédons pas de renseignement précis sur la solubilité de ce sel dans l'eau, c'est pourquoi nous avons fait quelques essais grossiers à partir de fluorure fraîchement précipité. Une quantité connue de fluorure de bismuth est précipitée puis mise en suspension dans de l'eau ajoutée progressivement jusqu'à ce que le louche produit ne soit plus perceptible. Cette mesure donne seulement l'ordre de grandeur de la solubilité, mais elle suffit pour mettre en évidence une très faible solubilité, inférieure à celle du fluorure de calcium (0 g 016 de fluorure de calcium ou 0 g 0079 de fluor par litre).

La difficulté consiste à trouver une solution convenable d'un sel de bismuth. Deux conditions opposées doivent être remplies : d'une part, il faut que le sel de bismuth utilisé soit mis en solution



acide, d'autre part, l'acidité du milieu en fin de précipitation doit être suffisamment faible pour que la perte de fluorure par solubilisation soit négligeable. Après divers essais nous avons fixé notre choix sur une solution acétique de nitrate de bismuth.

*Préparation du réactif.* — Prendre du nitrate de bismuth ( $\text{NO}_3$ )<sub>3</sub> Bi, 5 OH<sub>2</sub> en petits cristaux. Éliminer l'acide nitrique qui le souille en lavant rapidement 50 g de sel avec 10 cm<sup>3</sup> d'acide acétique pur. Essorer sur filtre à vide et laisser sécher à l'air en évitant l'effleurissage.

Mêler 100 cm<sup>3</sup> d'eau et 20 cm<sup>3</sup> d'acide acétique pur. Mettre 10 g du nitrate purifié dans 100 cm<sup>3</sup> de cette liqueur. Agiter. Le sel se dissout peu à peu. En une heure environ la dissolution est totale. Filtrer.

10 cm<sup>3</sup> de cette solution correspond approximativement à 0 g 114 de fluor.

La solution ainsi préparée peut être diluée de 5 à 6 fois son volume d'eau sans apparition de précipité dû à une hydrolyse ni à froid, ni à l'ébullition. Elle peut se conserver longtemps sans perdre ses qualités. Noter qu'une dilution beaucoup plus grande amène, au bout de quelque temps, un début de précipitation.

Pour se trouver lors d'une analyse dans les mêmes conditions de dilution de l'acide acétique, il faut étendre d'eau la solution de fluorure à doser de telle sorte que son volume soit sensiblement égal à 5 à 6 fois le volume de réactif nécessaire à une précipitation totale.

En opérant de cette façon, on évite, d'une part, une hydrolyse du nitrate mis en excès, d'autre part, une trop forte acidité du milieu.

*Mode opératoire.* — Neutraliser la solution de fluorure à étudier. Prendre une prise d'essai contenant de 0 g 20 à 0 g 25 de fluor (le précipité pèsera environ 1 g.). L'introduire dans un vase en résine synthétique (phénol-formol). Amener le volume à 125 cm<sup>3</sup> environ. Ajouter 5 gouttes d'acide acétique pur, de façon à être certain de ne pas avoir un milieu alcalin.

Un papier indicateur universel montre alors un pH sensiblement égal à 6,5. Éviter la moindre alcalinité qui entraînerait l'hydrolyse des premières gouttes de réactif. Verser le réactif goutte à goutte à froid et en agitant. Le précipité ne tombe pas instantanément. Si on ne veut pas perdre de temps, au lieu d'attendre l'éclaircissement de la solution avant d'ajouter une nouvelle quantité de nitrate de bismuth, il est préférable de faire un premier dosage approximatif en mettant un assez fort excès de nitrate. Par la suite, en tenant compte du résultat obtenu, on n'ajoutera qu'un petit excès de réactif, 1/20<sup>e</sup> environ. Après les prises d'essai indiquées, il faut une vingtaine de centimètres cubes de réactif. Une fois la précipitation effectuée, laisser décanter une à deux heures. Verser la liqueur claire sur un creuset d'alundum ou de verre fritté n° 4. Laver le précipité égoutté avec 10 cm<sup>3</sup> d'acide acétique à 2,5 0/0. Jeter sur le creuset et essorer. Laver ensuite avec de l'eau jusqu'à purification complète. Quarante centimètres cubes d'eau suffisent généralement. Sécher 1 h. 1/2 à 2 heures à

l'étuve à 100° et peser. Ne pas calciner car le fluorure se décompose lentement.

Pour obtenir des résultats précis, il ne faut pas opérer la précipitation dans un vase en verre mais dans un récipient en bakélite ou en argent.

Le dosage ne peut avoir lieu en présence de certains corps, en particulier des ions suivants :  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SO}_4^{--}$ ,  $\text{PO}_4^{---}$ , qui donnent des précipités avec le nitrate de bismuth, en solution acétique.

*Résultats obtenus.* — Voici quelques résultats d'expériences faites à partir d'une solution étalon de fluorure de potassium préparée à l'aide de fluorhydrate FK. FH parfaitement pur.

Essai	F mis en solution	F trouvé	Erreur relative
1	0,2175	0,2174	— 0,05 0/0
2	0,2152	0,2150	— 0,1 0/0
3	0,2230	0,2235	+ 0,25 0/0
4	0,2097	0,2095	— 0,1 0/0

D'autre part, nous avons vérifié que le précipité a la composition du fluorure de bismuth  $\text{F}_3\text{Bi}$ . L'analyse du bismuth à l'état de sulfure donne 78,8 0/0 au lieu de 78,5 0/0 que l'on doit trouver théoriquement. Ce résultat est satisfaisant car il est reconnu que le dosage sous forme de sulfure donne toujours une petite erreur par excès.

Les qualités du fluorure de bismuth jointes à la précision des résultats nous semblent suffisantes pour en justifier l'emploi dans la plupart des analyses.

(Faculté de Pharmacie de Paris  
Laboratoire de Chimie Minérale.)

## N° 6. — L'activité amylolytique de certaines farines, ses conséquences en boulangerie; par A. DANGOUMAU.

(29.5.41.)

Récemment le pain fabriqué dans la région bordelaise a montré d'une façon assez générale les caractères du pain insuffisamment cuit. La mie était compacte, collante, parfois visqueuse. Cependant la prolongation de la cuisson n'apportait pas d'amélioration. Par ailleurs, les caractères indiqués, étant perceptibles dès le défournement écartaient l'hypothèse d'une action bactérienne analogue à celle que provoque les germes du groupe B. Mesentericus.

L'analyse au Laboratoire Municipal des farines incriminées mit en évidence une activité diastasique (évaluée d'après Rumsey, en milligramme de maltose pour 10 grammes de farine) beaucoup plus forte que les activités rencontrées ordinairement.



Sucres préformés                      Sucres d'amylolyse  
En milligramme de maltose, pour 10 g de farine  
à 15 0/0 d'humidité

Farines courantes .....	30	152 — 30 = 122
Farine défectueuse .....	58	350 — 58 = 292

(détermination par la technique de Blish-Sandstedt (1933) à 30° et  $p_n$  4,6-4,8)

Les travaux de Natalie Kosmin (1933) ont précisé que dans la panification de farines provenant de blés germés, on notait un accroissement considérable des substances solubles dans l'eau, principalement des sucres réducteurs, des dextrines, formés par dégradation diastasique de l'amidon. Par voie de conséquence la mie obtenue est humide, collante, non par excès d'eau, mais parce que cette eau n'est pas suffisamment fixée par la gélification de l'amidon en empois, au cours de la cuisson. En d'autres termes, ainsi que l'indique H. Jorgensen : l'amidon solubilisé en partie par la diastase est incapable de retenir l'eau, qu'abandonnent les protéines coagulées par la cuisson de la pâte.

S'appuyant sur les travaux d'Olsen et Fine (1924) qui montrèrent le déplacement de  $pH$  4,3 à 25° à  $pH$  6,0 à 69° de l'optimum des activités liquéfiante et saccharifiante de l'amylase, Kosmin parvint en acidifiant les pâtes par ClH N/10 à inhiber l'action dissolvante de l'amylase.

Transportant ces acquisitions théoriques dans la pratique boulangère, nous avons fait préparer des pains sur levain, à partir des farines en étude, abaissant ainsi le  $pH$  de la mie de  $pH$  5,5 précédemment obtenu à  $pH$  4,6 et 4,4; dans ces conditions la structure de la mie est devenue normale.

L'addition de pâte fermentée sur levain, au travail direct à la levure a fortement amélioré la qualité des pains obtenus.

(Laboratoire Municipal de Biologie. Ville de Bordeaux.)

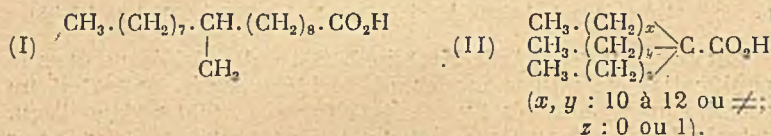
## N° 7. — Synthèse de nouveaux acides chaulmoogriques $\alpha$ -substitués; par BUU-HOI et Paul CAGNIANT.

(6.7.1941.)

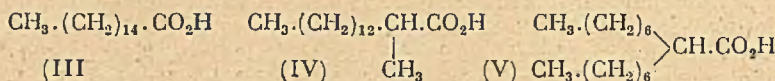
Les auteurs décrivent la synthèse et les propriétés de quelques acides chaulmoogriques substitués en  $\alpha$  par des radicaux cycliques non saturés :  $\Delta_1$ -cyclopentényl et  $\Delta_1$ -cyclohexényl, ainsi que des acides dihydro-chaulmoogriques substitués qui en dérivent par réduction totale.

Les travaux d'Anderson et Chargaff (1) ainsi que ceux de Spielman (2) sur la composition chimique des lipoides du bacille de la tuberculose ont montré le grand intérêt que présente pour la biologie, l'étude des acides gras supérieurs possédant des ramifications le long de leur squelette carboné. Par exemple, deux constituants essentiels des lipoides du bacille de Koch sont, l'un,

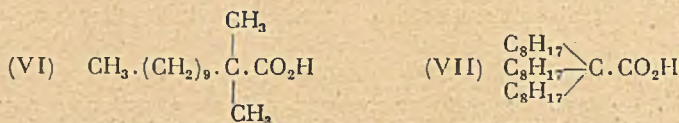
l'acide « tuberculostéarique »  $C_{10}H_{38}O_2$ , et l'autre, l'acide phtioïque  $C_{26}H_{52}O_2$ . Le premier présente la structure d'un acide 10-méthylstéarique (I), l'autre possède une architecture moléculaire encore plus ramifiée (II).



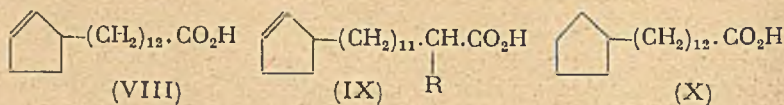
Les recherches effectuées par les écoles d'Adams et de Robinson ont confirmé l'intérêt qui s'attache aux acides gras supérieures à chaînes ramifiées. Adams (3) a montré que l'acide palmitique ordinaire (III) ne possède aucune propriété spéciale vis-à-vis du bacille de Hansen, alors que son isomère, l'acide  $\alpha$ -méthylpentadécoïque (IV) est déjà léprocide à la dilution de 1.62000.



Le même savant a préparé un grand nombre d'autres acides dialcoylacétiques, dont certains, comme l'acide di-*n*-heptylacétique (V), possèdent une activité considérable sur les bacilles acidorésistants. Parallèlement, l'école de Robinson (4) a montré que les acides  $\alpha$ - $\alpha$ -diméthyl-*n*-décylacétique (VI) et méthyl-di-*n*-octylacétique (VII) provoquent des réactions cellulaires dans le péritoine des animaux, tout comme l'acide phtioïque.



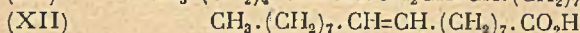
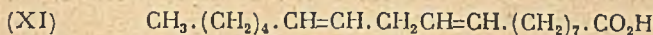
Il nous a alors paru intéressant de remanier la molécule de l'acide chaulmoogrique (VIII), remède de la lèpre, afin d'introduire en  $\alpha$  par rapport au carboxyle, des ramifications variées. Au cours de recherches précédentes (5), nous avons déjà effectué la synthèse d'une première série d'acides  $\alpha$ -alcoylchaulmoogriques (IX) (R = méthyl, allyl, *n*-heptyl, benzyl). Dans cet ordre d'idées, il est à remarquer que les acides chaulmoogrique et dihydrochaulmoogrique (X) possèdent des propriétés antilépreuses caractéris-



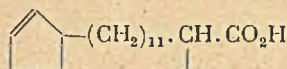
tiques, alors que leurs isomères non cycliques et à chaîne carbonée non ramifiée, tels que l'acide linoléique  $C_{18}H_{32}O_2$  (XI) et l'acide



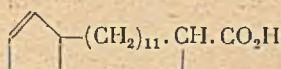
oléique  $C_{18}H_{34}O_2$  (XII) ne présentent aucune activité. Du point



de vue action sur les microbes acidorésistants, les noyaux cycliques semblent donc être équivalents à des ramifications. Ceci nous a incité à synthétiser des acides chaulmoogriques et dihydrochaulmoogriques possédant en  $\alpha$  des substitutions cycliques. Dans le présent travail, nous décrivons la préparation et les propriétés des acides  $\alpha$ - $\Delta_2$ -cyclopenténylchaulmoogrique (XIII) et  $\alpha$ - $\Delta_2$ -cyclohexénylchaulmoogrique (XIV). Ces deux substances possèdent



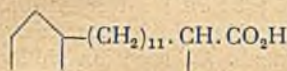
(XIII)



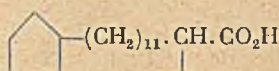
(XIV)



dans leur molécule deux cycles non saturés, et leurs propriétés sont tantôt très voisines et tantôt différentes de celles des autres acides chaulmoogriques  $\alpha$ -substitués. Comme ceux-ci, elles se réduisent facilement par la méthode catalytique en dérivés saturés correspondants (XV) et (XVI). Par contre, les savons alcalins



(XV)



(XVI)



de (XIII) et (XIV) sont tout à fait insolubles dans l'eau, contrairement à ce que nous avons observé jusqu'ici; de même, les acides tétrahydrés (XV) et (XVI) sont également très peu solubles dans la potasse. Cette propriété qui semble ainsi être liée à la présence d'un cycle en  $\alpha$  par rapport au carboxyle rend vains les essais de titrage acidimétrique. Une autre conséquence intéressante, de l'existence d'un cycle en  $\alpha$  est l'état liquide de ces substances : il a été impossible en effet de les solidifier, même par refroidissement prolongé à  $0^\circ$ . Il faut rapprocher ce cas du fait bien connu que l'arylation des acides éthyléniques en abaisse considérablement le point de congélation (effet utilisé dans l'industrie des lubrifiants pour la préparation de « paraflows »); d'autre part, nous avons déjà signalé que l'acide  $\alpha$ -benzylchaulmoogrique est liquide. L'introduction de groupements cycliques en  $\alpha$  provoque donc des changements curieux dans les propriétés de l'acide chaulmoogrique, et il serait intéressant de connaître les caractéristiques physiologiques de ces nouveaux dérivés.

En ce qui concerne la méthode de synthèse, nous avons employé celle que nous avons déjà décrite précédemment (5). On peut

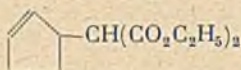
partir indifféremment du bromure ou du chlorure d'hydnocarpyle, à condition de favoriser la condensation malonique par addition d'iodure de sodium anhydre.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

$\Delta_2$ -chlorocyclopentène.

On fait passer du gaz chlorhydrique sec dans du cyclopentadiène fraîchement distillé et refroidi énergiquement. Le  $\Delta_2$ -chlorocyclopentène obtenu est immédiatement distillé et il faut l'employer aussitôt.  $E_{25} = 40^\circ$  environ.

$\Delta_2$ -cyclopenténylmalonate d'éthyle



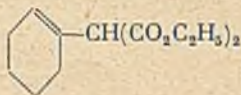
Ce composé a été signalé pour la première fois par Eijkman (6) qui n'a pas donné de technique de préparation. Adams (7) l'a obtenu avec des rendements de 70 0/0 en faisant la condensation malonique dans l'alcool ou dans le benzène. Nous l'avons préparé avec des rendements un peu meilleurs en opérant de la manière suivante : le chlorocyclopentène distillé est immédiatement dissous dans son poids de toluène, et on ajoute cette solution à la quantité calculée de malonate sodé dans le toluène. La réaction s'effectue d'elle-même avec échauffement. On laisse reposer la nuit, et on achève la réaction par une heure de chauffage au bain-marie bouillant  $E_{12} = 133-135^\circ$ .

1.2-dibromocyclohexane.



A une molécule de cyclohexène dissous dans  $\text{CHCl}_3$  et refroidi dans un mélange glace-sel; on ajoute goutte à goutte une molécule de brome (la réaction est violente). On lave à la soude diluée puis à l'eau, et on distille.  $E_{14} = 110^\circ$ .

$\Delta_2$ -cyclohexénylmalonate d'éthyle.

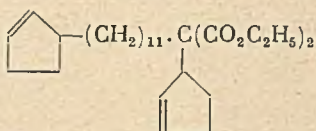


Découvert par Eijkman, qui n'a pas donné ici non plus de mode opératoire. On dissout 9 g 2 de sodium dans 140 g d'alcool éthylique



absolu, et on ajoute 32 g de malonate d'éthyle, puis 49 g de 1.2-dibromohexane. On chauffe à reflux pendant 6 heures.  $E_{0,9} = 119-120^\circ$ . Rendement: 32 g.

$\Delta_2$ -cyclopenténylhydnocarpylmalonate d'éthyle.



On pulvérise 3 g 3 de potassium dans 100 cm<sup>3</sup> de toluène, et on ajoute 25 g de  $\Delta_2$ -cyclopenténylmalonate d'éthyle. Quand tout est dissous, on ajoute 10 g de bromure d'hydno-carpyle et 10 g INa sec. On chauffe 28 heures au bain d'huile, et on traite comme d'habitude  $E_1 = 238-240^\circ$ . C'est un liquide légèrement jaune très peu soluble dans l'alcool, à odeur intense d'huile de poisson. Le rendement est de 18 g.

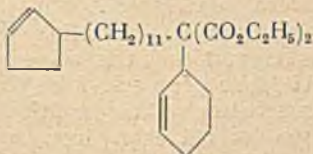
Analyse: C 74,9 H 10,5 Calculé pour  $C_{21}H_{24}O_4$  C 75,3 H 10,1

Acide  $\alpha$ - $\Delta_2$ -cyclopenténylchaulmoogrique (XIII) 15 g du malonate précédent sont saponifiés par ébullition à reflux pendant 5 heures avec 150 cm<sup>3</sup> de potasse alcoolique à 10 0/0. On dilue avec de l'eau, on distille l'alcool sous vide, on extrait l'insaponifié à l'éther, on acidifie, et l'acide malonique ainsi obtenu est chauffé sous haut vide. Il y a départ tumultueux de CO<sub>2</sub>, et il passe un liquide incolore, sensiblement inodore, distillant sans décomposition.  $E_{1,2} = 228^\circ$ .

Analyse: C 79,5 H 11,3 Calculé pour  $C_{21}H_{24}E_1$  C 79,7 H 11,0

Acide  $\alpha$ -cyclopentylidihydrochaulmoogrique (XV). L'acide précédent absorbe deux molécules de H<sub>2</sub> en présence de platine d'Adams. On obtient un liquide incolore, peu soluble dans l'alcool, distillant sans décomposition.  $E_{1,3} = 240-245^\circ$ .

$\Delta_2$ -cyclohexénylhydnocarpylmalonate d'éthyle



2 g 6 de potassium sont pulvérisés dans 100 cm<sup>3</sup> de toluène. On ajoute 16 g 5 de  $\Delta_2$ -cyclohexénylmalonate d'éthyle, et on chauffe 1/2 heure pour favoriser la dissolution de K. On ajoute alors 20 g de bromure d'hydno-carpyle et 10 g INa. On chauffe 40 heures à reflux.  $E_{0,9} = 240-243^\circ$ . Rendement 18 g. Liquide

légèrement jaune, à odeur particulière, insoluble dans l'alcool.

Analyse : C 74,8 H 10,6 Calculé pour  $C_{21}H_{30}O_2$  C 75,06 H 10,4

Acide  $\alpha$ - $\Delta_2$ -cyclohexénylchaulmoogrique (XIV). On saponifie l'éther précédent, et on chauffe l'acide malonique obtenu sous haut vide. Il se dégage  $CO_2$  et il passe un liquide légèrement jaune, distillant sans décomposition.  $E_{0,0} = 237-240^\circ$ .

Analyse : C 80,1 H 11,3 Calculé pour  $C_{21}H_{30}O_2$  C 80,0 H 11,1

Acide  $\alpha$ -cyclohexyldihydrochaulmoogrique (XVI). 7 g de l'acide précédent ont absorbé  $900\text{ cm}^3$  d'hydrogène (quantité calculée =  $896\text{ cm}^3$ ). Liquide incolore, distillant sans décomposition.  $E_1 = 245-247^\circ$ .

#### BIBLIOGRAPHIE

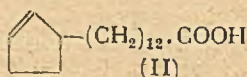
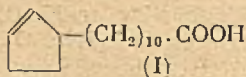
- (1) ANDERSON et CHARGAFF, *J. biol. Chem.*, 1929, 85, 77.
  - (2) SPIELMAN, *J. biol. Chem.*, 1934, 106, 87.
  - (3) ADAM, *J. Pharmacol. exper. therap.*, 1932, 45, 121.
  - (4) ROBINSON, *J. chem. soc.*, 1940, 505.
  - (5) BUU-HOI, P. CAGNIANT et J. JANICAUD, *C. R. Acad. Sc.*, 1941, 212, 1105.
  - (6) EIJKMAN, *Chem. Centralbl.*, 1909, II, 2146.
  - (7) ADAMS, *J. Amer. chem. Soc.*, 1926, 48, 2444; 1927, 49, 519.
- (Laboratoire de chimie organique. École Polytechnique, Paris.)

#### N° 8. — Synthèse de l'hydrohydnocarpophénone et de l'hydrochaulmoogrophénone, par BUU-HOI et Paul CAGNIANT.

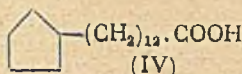
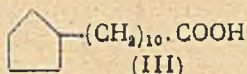
(31.7.1941.)

Les auteurs décrivent la méthode de synthèse et les propriétés de cétones aromatiques mixtes d'un type nouveau, dérivées du benzène et des chlorures d'acides hydrohydnocarpique et hydrochaulmoogrique. Les oximes correspondant à ces « phénones » ont également été préparées.

Les recherches de l'école de Roger Adams (1) ont prouvé qu'il est possible de supprimer par hydrogénation catalytique la double liaison existant dans la molécule des acides hydnocarpique (I) et chaulmoogrique (II), sans pour cela faire disparaître leur activité léprocide. Les observations cliniques faites par Hasseltine (2) montrent de plus que les acides hydrohydnocarpique (III) et hydrochaulmoogrique (IV) ainsi obtenus peuvent fort bien servir en thérapeutique humaine.



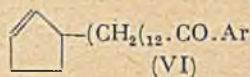
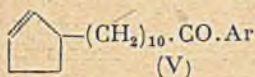




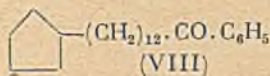
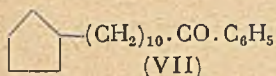
Tout récemment encore (3), nous avons mis en évidence le fait curieux que les substances (III) et (IV) ainsi que certains de leurs dérivés (esters, alcools correspondants) sont absolument dépourvus de toute toxicité, alors que (I) et (II) provoquent chez l'animal d'expérience des lésions et une inhibition surrénaliennes caractéristiques.

Dans ces conditions, il semble intéressant de chercher à développer la chimie des acides hydrohydnocarpique et hydrochaulmoogrique, très peu étudiés jusqu'ici.

Le premier point qui a retenu notre attention en ce sens a été l'action des chlorures de ces acides sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium. On sait que l'action de ce dernier catalyseur sur les acides éthyléniques ou leurs dérivés, en présence de carbures aromatiques, consiste en une arylation de la double liaison (4), ce qui rend impossible, *a priori*, l'obtention par la réaction de Friedel et Crafts de cétones du type (V) (hydnocarpophénones) ou (VI) (chaulmoogrophénones) :



Si on enlève la double liaison, on supprime cette difficulté, et, à partir des acides (III) et (IV), nous avons aisément obtenu l'hydrohydnocarpophénone (VII) et l'hydrochaulmoogrophénone (VIII), de la même façon qu'à partir des acides palmitique et stéarique, on a préparé la palmitophénone et la stéarophénone, desquelles nos cétones se rapprochent d'ailleurs beaucoup par leurs propriétés physiques et chimiques. C'est ainsi par exemple, que l'action de l'hydroxylamine nous a fourni l'hydrohydnocar-



pophénone-oxime, et l'hydrochaulmoogrophénone-oxime, dont les propriétés se rapprochent de celles de la stéarophénone-oxime, étudiée jadis par Claus et Häfelin (5).

En ce qui concerne les chlorures d'acides dont nous sommes partis, leur préparation à l'état pur ne présente aucune difficulté, à la différence des chlorures des acides hydnocarpique et chaulmoogrique, qui se décomposent facilement.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE.

### 1° Acides (I) et (II).

Le fractionnement des esters éthyliques totaux du chaulmoogra ne présente aucune difficulté, et se fait selon la méthode déjà décrite par ailleurs (6).

En une seule distillation, on peut obtenir ainsi avec un rendement de 80 0/0, de l'hydnocarpate ( $[\alpha]_D$  moyen: 55 à 56° environ) et du chaulmoograte d'éthyle ( $[\alpha]_D$  moyen: 50°3 à 50°6) suffisamment purs, en partant d'une huile d'hydnocarpus wightiana de bonne qualité. (La fraction intermédiaire possède un pouvoir rotatoire variant de 51° à 54°. Les esters sont saponifiés, et les acides libérés cristallisés dans l'alcool, ou mieux, dans l'éther de pétrole.

### 2° Acides (III) et (IV).

Les acides précédents sont réduits en solution alcoolique selon la méthode catalytique d'Adams, et distillés sous haut vide. L'acide hydrohydnocarpique bout vers 185° sous 0,9 mm. et l'acide hydrochaulmoogrique, à 197°, sous 0,8 mm., ou 205°-207° sous 1 mm. Ce dernier présente alors tout à fait l'aspect de l'acide stéarique, et, comme lui, possède une odeur de bougie très prononcée.

### 3° Chlorures des acides (III) et (IV).

40 g d'acide hydrohydnocarpique sont dissous dans 100 cm<sup>3</sup> de chloroforme sec. On ajoute goutte à goutte 25 g de chlorure de thionyle rectifié sur huile de lin et on chauffe 3 heures au bain-marie. On chasse les produits volatils sous vide, et on distille le résidu: on obtient ainsi 40 g d'un liquide incolore, assez fluide, passant à 163° sous 1,7 mm.

Analyse: Cl 12,9 Calculé pour C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>OCl: Cl 13,0

Le chlorure d'hydrochaulmoogroyle s'obtient, avec des rendements plus faibles, selon la même méthode. E<sub>1</sub> = 187°.  
(Faible décomposition à la distillation.)

Analyse: Cl 11,5 Calculé pour C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>OCl: Cl 11,8

### 4° Hydrohydnocarpophénone (VII).

30 g de chlorure d'hydrohydnocarpoyle sont dissous dans 200 cm<sup>3</sup> de benzène déthiophéné anhydre, et l'on ajoute, en refroidissant par de la glace, 20 g AlCl<sub>3</sub> pulvérisé. Le mélange est abandonné à lui-même pendant 3 semaines, et on décompose comme d'ordinaire. Après évaporation du benzène, le résidu est distillé sous haut vide. La cétone passe à 213-214° sous 0,8 mm. et se solidifie à la glacière en une bouille cristalline. Il reste beaucoup d'acide non combiné qui passe vers 180-200°. On recristallise la cétone deux fois dans l'alcool, après quoi elle se présente sous forme de fines aiguilles blanches peu solubles dans l'alcool froid, très solubles à chaud. F. 51°.

Analyse: C 83,92 H 10,97

Calculé pour C<sub>22</sub>H<sub>34</sub>O C 84,07 H 10,83



5° *Hydrohydnocarpophénone-oxime.*

1 g de cétone est dissous dans 30 cm<sup>3</sup> d'alcool à 96°, et on ajoute à cette solution 1 g de chlorhydrate d'hydroxylamine dissous dans 5 cm<sup>3</sup> d'eau. On fait bouillir, et on ajoute 0,30 g de CO<sub>3</sub>K<sub>2</sub> en poudre fine. Après 5 heures d'ébullition à reflux, on ajoute encore 1 g d'hydroxylamine et une pincée de CO<sub>3</sub>K<sub>2</sub>, et on fait bouillir encore 2 heures. On verse dans l'eau, on laisse à la glacière, et la masse blanche formée est essorée et lavée à l'eau. On cristallise l'oxime dans l'alcool, et l'obtient sous forme d'aiguilles très fines. F. 69-70°.

Analyse: N 4,49      Calculé pour C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>ON      N 4,25.

6° *Hydrochaulmoogrophénone (VIII).*

Se prépare comme pour son homologue inférieur. A la distillation, on recueille la fraction passant au-dessus de 220°, sous 1 mm., et le produit est cristallisé 3 fois dans l'alcool, où il est très peu soluble à froid, soluble à chaud. F. 58°.

Analyse: C 84,25      H 11,27  
Calculé pour C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>O      C 84,62      H 11,11

7° *Hydrochaulmoogrophénone-oxime.*

Se prépare comme pour son homologue inférieur. Après recristallisation dans l'alcool, fond à 66°.

Analyse: N 3,72      Calculé pour C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>ON      N 3,92

## BIBLIOGRAPHIE.

- (1) STANLEY, COLEMAN, GREER, SACKS et ADAMS, *J. of pharmacol. and exp. therap.*, 1932, **45**, 121.
- (2) HASSELTINE, *U. S. Publ. Health Bul.*, 1924, **141**, 1.
- (3) BUU-HOI et R. RATSIMAMANGA, *C. R. Soc. Biologie*, juillet 1941.
- (4) FOURNEAU et BARANGER, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1931, **49**, 1161.
- (5) CLAUZ et HAFELIN, *J. für prakt. Chem.*, 1896, **54**, 395.
- (6) BUU-HOI, P. CAGNIANT et J. JANICAUD, *C. R. Acad. Sc.*, 1941, **212**, 577.

(Laboratoire de Chimie organique,  
École Polytechnique, Paris.)

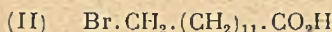
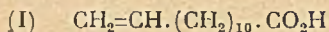
**N° 9. — Nouvelle synthèse totale de l'acide hydrochaulmoogrique, par BUU-HOI et Paul CAGNIANT.**

(7.8.1941.)

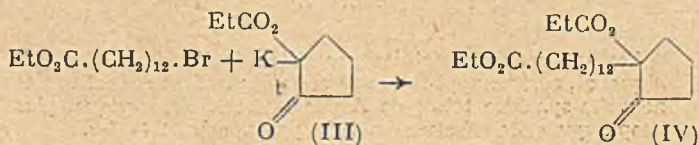
Les auteurs décrivent les propriétés de l'acide  $\omega$ -tridécylique, et, comme application de cette étude, font connaître une nouvelle synthèse totale de l'acide hydrochaulmoogrique, plus simple que celle effectuée en 1926 par Adams et Noller.

Au cours de nos recherches sur la Chimie des acides gras supérieurs, il nous est apparu que, si de nombreuses études ont déjà été consacrées à l'acide  $\omega$ -undécylénique, on n'a encore que fort peu de données sur les propriétés de son homologue impair supérieur : l'acide tridécylénique (I), facile à préparer maintenant par la méthode de Chuit (1) que nous avons modifiée.

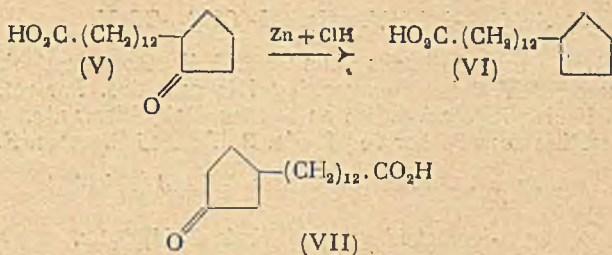
Dans le présent travail, nous nous efforçons de combler cette lacune, en appliquant à l'acide  $\omega$ -tridécylénique une des réactions les plus intéressantes que présentent les acides gras éthyléniques : la fixation de BrH. Nous inspirant des travaux bien connus de Kharasch sur la catalyse de cette addition par les peroxydes organiques, il nous a été possible d'effectuer cette bromhydratation de manière à n'obtenir que l'acide tridécylé bromé en bout de chaîne (II). Ce dernier corps a déjà été obtenu par Chuit et Hauser (2) en bromant l'acide  $\omega$ -hydroxytridécylé, lui-même préparé par des réactions laborieuses. L'intérêt de l'acide (II) réside dans la mobilité de son atome de Br, qui est très facile à échanger contre d'autres radicaux (I, OH, CN, éthers maloniques, etc.), d'où il résulte que cet acide peut constituer une excellente matière première pour la synthèse des acides dicarboxyliques supérieurs, et pour l'étude des combinaisons macrocycliques [lactones (3), cyclanones (4)].



Au cours de notre étude, nous avons pu obtenir un résultat pratique intéressant : il s'agit de la synthèse totale de l'acide hydrochaulmoogrique (VI), produit de réduction de l'acide chaulmoogrique des Flacourtiacées. On sait que l'acide hydrochaulmoogrique présente un grand intérêt thérapeutique, à cause de son activité léprocide certaine jointe à l'absence de la toxicité vis-à-vis des surrénales qui caractérise les dérivés non-saturés du chaulmoogra (5). Cet acide a déjà été obtenu par synthèse totale en 1926, grâce aux travaux de R. Adams et Noller. Mais la méthode employée par ces auteurs, outre qu'elle part de l'acide érucique, matière première difficilement accessible, comporte un très grand nombre de réactions fournissant souvent des rendements peu satisfaisants (6). Notre méthode, inspirée de celle de Bokil et Nargund (7) pour l'acide hydrohydnocarpique, ne comporte que peu de réactions : elle consiste à condenser l'éther  $\omega$ -bromotridécylé avec le dérivé potassé du  $\beta$ -cyclopentanone-carbonate d'éthyle (III). L'éther carbéthoxycétohydrochaulmoogrique (IV) ainsi obtenu est saponifié, et l'acide 2-cétohydrochaulmoogrique (V) est réduit en (VI) par la méthode de Clemmensen :







Il est à remarquer que l'acide (V) est un isomère de l'acide (VII) que Paget a obtenu par hydrogénation d'un acide cétochaulmoogrique isolé de l'huile de chaulmoogra; il ne lui est pas identique, comme le prouve le point de fusion des 2 semicarbazones (8).

#### PARTIE EXPÉRIEMENTALE.

##### 1° Alcool $\omega$ -undécylénique $\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_9 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ .

Se prépare avec des rendements quantitatifs par réduction de l'undécylénate d'éthyle par le sodium et l'alcool amylique.  $E_{20} = 137\text{-}138^\circ$ .

##### 2° Chlorure d' $\omega$ -undécylényle $\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_9 \cdot \text{Cl}$ .

Préparé par la méthode de Darzens au chlorure de thionyle et à la diméthylaniline, à partir de l'alcool précédent.  $E_{10} = 128^\circ$ .

##### 3° Acide $\omega$ -tridécylénique $\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_{10} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

110 g de malonate d'éthyle sont dissous dans 400 cm<sup>3</sup> de toluène contenant 13,5 g de Na pulvérisé. On ajoute 110 g du chlorure précédent et 50 g de INa anhydre, et on chauffe 24 h. à reflux. L'éther malonique obtenu ( $E_1 = 172\text{-}175^\circ$ ) est saponifié par la potasse alcoolique, et l'acide malonique résultant est décarboxylé par chauffage à la pression ordinaire (réaction vive et rapide); le résidu est distillé :  $E_{15} = 184\text{-}186^\circ$ ; F.  $38^\circ$ ; rendement : 50 g 140 0/0).

##### 4° Acide $\omega$ -bromotridécylénique (II).

Dans une solution d'une partie d'acide (I) dans 7 à 8 volumes d'éther de pétrole anhydre ( $E:70\text{-}100^\circ$ ) contenant une trace de peroxyde de benzoyle, on fait barboter BrH sec tout en refroidissant par un mélange de glace et de sel. L'acide bromé précipite, et, bientôt, tout se prend en une masse blanche. On essore, et, après une cristallisation dans l'éther de pétrole, on obtient des paillettes blanches nacrées F.  $58^\circ$ , peu solubles dans ce solvant à froid, très solubles à chaud.

5° *Acide  $\omega$ -iodotridécyle I-(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>-CO<sub>2</sub>H.*

3 g d'acide bromé dissous dans 20 cm<sup>3</sup> d'acétone sont chauffés à reflux pendant 2 heures avec 3 g INa anhydre. Par refroidissement, l'acide iodé cristallise en touffes d'aiguilles qu'on essore, et recristallise dans l'éther de pétrole. Paillettes brillantes. F. 72°5.

Analyse : I 37,10      Calculé pour C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>I      I 37,35

6°  *$\omega$ -bromotridécylate d'éthyle C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>Br.*

S'obtient par étherification de l'acide correspondant, au moyen de l'alcool et de l'acide sulfurique.

Liquide incolore, E<sub>15-16</sub> = 204-206°.

7° *1.1'.13-Iridécanetricarboxylate d'éthyle C<sub>22</sub>H<sub>40</sub>O<sub>6</sub>.*

On dissout 0,4 g de Na, puis 3,5 g de malonate d'éthyle dans 10 g d'alcool absolu, on ajoute 5 g de l'éther bromé précédent, chauffe 20 heures et traite comme d'habitude.

E<sub>1,2</sub> = 225-227°; rendement : 5 g.

8° *Acide 1.1'.13-tridécanetricarbone C<sub>16</sub>H<sub>28</sub>O<sub>6</sub>.*

S'obtient par saponification de l'éther précédent. Cristallise de l'alcool dilué en paillettes brillantes fondant à 149° en perdant CO<sub>2</sub> et en donnant l'acide suivant :

Analyse : C 60,60      H 8,73.      Calculé pour C<sub>16</sub>H<sub>28</sub>O<sub>6</sub>      C 60,75      H 8,89

9° *Acide 1.13-tridécanedicarbone HO<sub>2</sub>C-(CH<sub>2</sub>)<sub>13</sub>-CO<sub>2</sub>H.*

Ce composé, important pour la chimie des alicyclanones, a déjà été préparé avec Chuit (9) en condensant le malonate d'éthyle sodé avec le 1.11-dibromoundécane. F. 114°.

10° *Éther carbéthoxycétohydrochaulmoogrique (IV) C<sub>23</sub>H<sub>40</sub>O<sub>5</sub>.*

8 g de  $\beta$ -cyclopentanone-carbonate d'éthyle sont ajoutés à 100 cm<sup>3</sup> de toluène contenant 2 g de K pulvérisé : on chauffe 1 heure au bain-marie, ajoute 10 g INa anhydre et 16 g de bromotridécylate d'éthyle, puis chauffe 40 heures au bain d'huile à reflux.

E<sub>1,6</sub> = 240-244°; rendement : 15 g.

11° *Acide (V) C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>O<sub>3</sub>.*

S'obtient par chauffage à reflux de l'éther précédent avec ClH pur pendant 15 heures. Liquide incolore, distillant sans décomposition.

E<sub>1,1</sub> = 240-250° se solidifiant par refroidissement. F. 61°.

Analyse : C 72,70      H 10,92      Calculé pour C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>O<sub>3</sub>      C 72,97      H 10,81



12° Semicarbazone  $C_{19}H_{35}O_3N_3$  de l'acide (V).

Se forme immédiatement par mélange d'une solution alcoolique de l'acide cétonique (V) à une solution de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de K dans l'eau. Fins cristaux blancs (de l'alcool) suintant vers 166° et fondant vers 174°.

Analyse: N 11,88      Calculé pour  $C_{19}H_{35}O_3N_3$ , N 11,89

## 13° Acide hydrochaulmoogrique (VI).

Se prépare en réduisant l'acide cétonique (V) brut, en solution dans le toluène par le zinc amalgamé et ClH pur selon la technique de Clemmensen modifiée par Martin (10):  $E_{0,8} = 197^\circ$ . F. 69-70°, après des cristallisations répétées dans l'éther de pétrole. Le mélange avec un échantillon d'acide hydrochaulmoogrique préparé à partir du chaulmoogra ne provoque pas de dépression du point de fusion (F. 70°).

## BIBLIOGRAPHIE.

- (1) CHUIT, BOELSING, HAUSSER et MALET, *Helv. Chim. Acta*, 1927, **10**, 113.
- (2) CHUIT et HAUSSER, *Helv. Chim. Acta*, 1929, **12**, 483.
- (3) CAROTHERS et SPANAGEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 655.
- (4) RUZICKA, *Helv. Chim. Acta*, 1926, **9**, 249; ZIEGLER, *Liebig's Ann.*, 1934, **512**, 164.
- (5) BUU-HOI et RATSIMAMANGA, *C. R. Soc. Biol.*, juillet 1941.
- (6) ADAMS et NOLLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1926, **48**, 1080.
- (7) BOKIL et NARGUND, *Chem. Centralbl.*, 1938, **1**, 4612.
- (8) H. PAGET, *J. Chem. Soc.*, 1937, 955.
- (9) CHUIT, *Helv. Chim. Acta*, 1926, **9**, 264.
- (10) MARTIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 1438.

(École Polytechnique, Paris,  
Laboratoire de Chimie organique.)

**N° 10. — Odeur et constitution chimique dans la série des  $\alpha$ -tétralones substituées, par Paul CAGNIANT et BUU-HOI.**

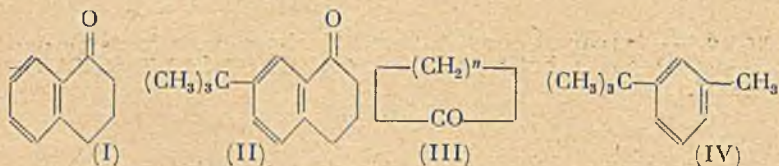
(8.8.1941.)

On décrit les méthodes de synthèse et les propriétés de quelques nouvelles  $\alpha$ -tétralones substituées dans le noyau benzénique par des radicaux alcooliques ramifiés. Certaines de ces cétones sont douées d'une odeur musquée agréable, ce qui pose le problème des relations entre la constitution et l'odeur des molécules de tétralones.

Si l'on examine avec attention d'une part la formule chimique et d'autre part, les propriétés physiologiques de plusieurs séries de substances existant dans la nature ou préparées par voie de

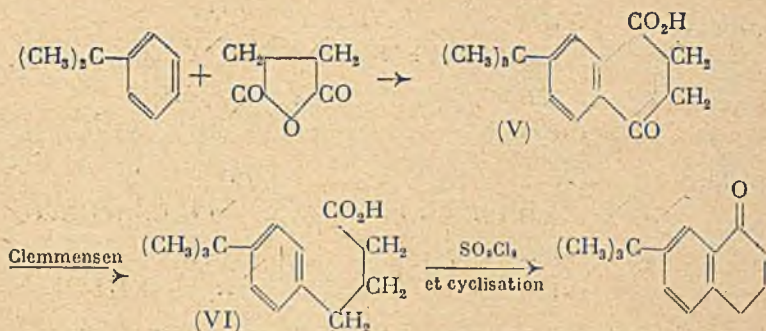
synthèse, on constate l'existence d'une relation certaine entre le poids moléculaire et l'activité physiologique des molécules. On sait par exemple que dans le domaine des acides gras antilépreux synthétiques étudiés par Roger Adams (1), le pouvoir léprocide apparaît avec un certain poids moléculaire donné, augmente avec le nombre des atomes de carbone en passant par un maximum pour 15 à 17 C et s'annule pour une certaine grosseur de la molécule (19 C). Il est alors remarquable que, dans un chapitre tout à fait différent de la Chimie, celui des parfums, on retrouve sensiblement les mêmes rapports. Dans la série des cétones alicycliques étudiées par Ruzicka (2), l'odeur de musc apparaît avec la cyclotridécane, augmente d'intensité en passant par un maximum pour 15 à 17 C, et disparaît pour 19 C (l'exaltone et la civettone employées en parfumerie sont l'une, la cyclopentadécane, l'autre, la cycloheptadécane; la cyclononadécane par contre, a une odeur insignifiante). Dans le même ordre d'idées, Ruzicka a fait la constatation intéressante que l'odeur de bois de cèdre se rencontre non seulement chez la cyclotridécane, mais parfois aussi chez des corps d'architecture chimique tout à fait différente, mais de grandeur moléculaire analogue, comme certains alcools sesquiterpéniques, la tétrahydroionone, etc.

Dès lors, il nous a paru intéressant de chercher à faire apparaître l'odeur de musc dans des molécules relativement simples, en leur faisant subir des modifications convenables au double point de vue de la taille et de la structure. On connaît l'importance particulière du radical *terbutyle* dans la Chimie des muscs nitrés de Baur; d'autre part, pour des raisons d'ordre chimique (facilité d'introduction de substituants, présence d'un anneau alicyclique porteur d'une fonction cétone), nous avons pris comme noyau fondamental celui de l' $\alpha$ -tétralone (I). Nous avons commencé notre travail par la synthèse de la  $\beta$ -Bz-*terbutyl-x*-tétralone (II), contenant 14 atomes de carbone et dont la constitution se rapproche du point de vue formel, à la fois d'une cyclanone (III), et du méta-*terbutyl-toluène* de Baur (IV):



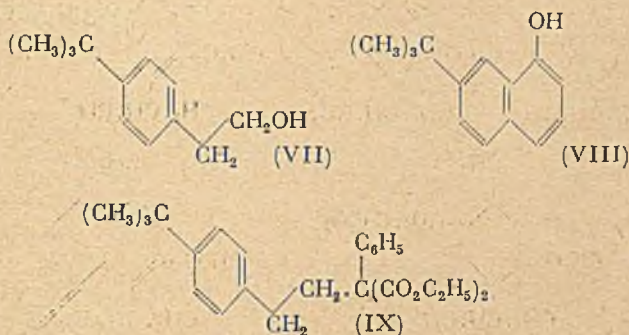
Conformément à nos espérances, cette substance possède en effet une odeur agréable quoique faible, tenant d'une part de celle du musc et d'autre part, de celle de certaines variétés de santal employés en Indochine sous le nom de « trâm ». Deux méthodes de synthèse ont été employées pour préparer ce produit: 1° Condensation de l'anhydride succinique sur le *terbutylbenzène*, réduction de l'acide *p-terbutyl-benzoylpropionique* (V) ainsi obtenu en acide *p-terbutyl-phénylbutyrique* (VI), transformation en chlorure d'acide et cyclisation:



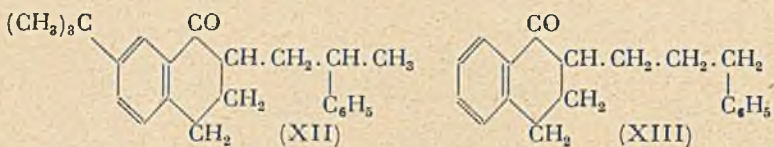
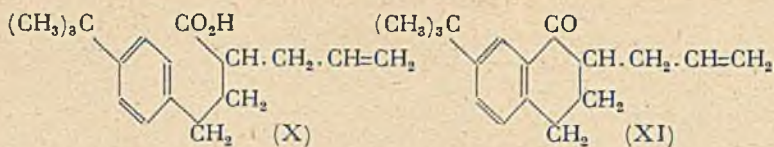


Les 2 premiers stades de cette synthèse ont déjà été effectués par L. Fieser et C. Price (3), qui ont obtenu les acides (V) et (VI).

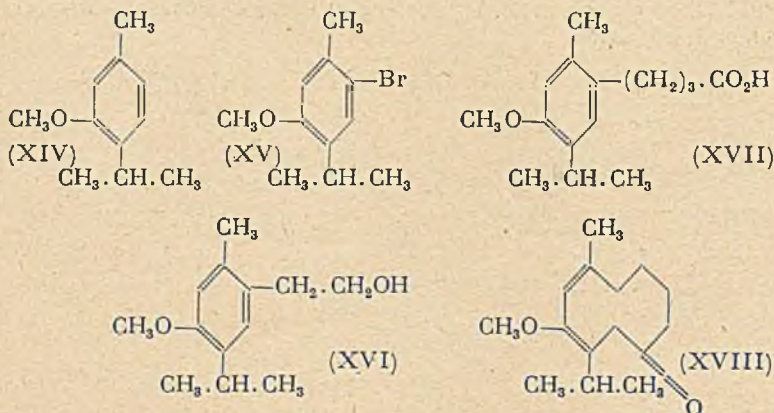
2° A partir du *p*-bromo-terbutylbenzène : on fait réagir sur son magnésien l'oxyde d'éthylène, ce qui donne l'alcool *p*-terbutylphényléthylrique (VII), déjà connu de Tschitschibabine, Elgasine et Lengold (4), qui l'ont préparé par une méthode un peu différente de la nôtre (emploi de la monochlorhydrine du glycol à la place de l'oxyde d'éthylène), avec des rendements moins bons (30 0/0 au lieu de 60 0/0). Cet alcool est transformé en bromure, lequel subit une synthèse malonique; on aboutit ainsi à l'acide *p*-terbutylphénylbutyrique.



La tétralone (II) donne assez difficilement une semicarbazone, et peut être déshydrogénée par le sélénium en 7-terbutyl- $\alpha$ -naphthol (VIII). Le bromure de l'alcool (VII) a été également condensé avec le phénylmalonate d'éthyle, mais le phényl-*p*-terbutylphényléthyl-malonate d'éthyle (IX) ainsi obtenu n'a pu être saponifié. Il a été condensé en outre avec l'allylmalonate d'éthyle, mais le chlorure de l'acide allyl-*p*-terbutylphénylbutyrique (X) ainsi obtenu, traité par le chlorure d'aluminium en solution benzénique, a donné non la cétone (XI) cherchée, mais un mélange des 2 cétones phénylées isomères (XII) et (XIII) correspondant à l'arylation de la double liaison allylique :



En vue d'étudier l'influence de la substitution  $-\text{OCH}_3$  sur l'odeur, nous avons appliqué la seconde méthode de synthèse à l'éther oxyde méthylique (XIV) du thymol; à partir du dérivé bromé (XV) de ce corps, on obtient l'alcool (XVI), dont le bromure donne, par une synthèse malonique, l'acide (XVII), qui est cyclisé en 1-méthyl-3-méthoxy-4-isopropyl-8-tétralone (XVIII). Cette cétone possède une odeur agréable et persistante de « trâm » indochinois; par contre, l'arrière-odeur de musc est ici moins discernable que chez la  $\beta$ -Bz-terbutyl- $\alpha$ -tétralone. La synthèse d'autres tétralones odorantes est en cours.



## PARTIE EXPÉRIMENTALE.

*Acide p-terbutyl-benzoylpropionique (V).*

L'anhydride succinique est condensé avec le terbutylbenzène en milieu sulfocarbonique. On cristallise dans l'acide acétique dilué. F. 121°.

Réduction de (V) par la méthode de Clemmensen.

On a suivi le mode opératoire général indiqué par Martin (5). L'acide *p*-terbutyl-phénylbutyrique fond à 59°;  $E_{111} = 158-162^\circ$ .



*Alcool p-terbutyl-phényléthylque (VII).*

En employant l'oxyde d'éthylène à la place de la monochlorhydrine du glycol dans la méthode de Tschitschibabine, nous avons obtenu des rendements 2 fois plus élevés.  $E_{15} = 150-160^{\circ}$ .

*Phényluréthane de l'alcool (VII).*

2 g de l'alcool précédent sont mélangés à 2 g d'isocyanate de phényle. Après une nuit de contact en vase clos, les aiguilles qui se sont formées sont essorées, lavées au benzène et recristallisées dans l'alcool, où elles sont assez solubles. F.  $79^{\circ}$ .

Analyse: N 4,98      Calculé pour  $C_{11}H_{11}O_2N$       N 4,71

*Bromure de p-terbutyl-phényléthyle.*

40 g de  $PBr_3$  sont additionnés à une solution refroidie de 60 g de l'alcool (VII) dans 100  $cm^3$   $CHCl_3$  anhydre. On laisse une nuit, et chauffe 3 heures au bain-marie à  $60^{\circ}$ . On verse sur la glace, lave à la soude à 3 0/0 5 fois, puis à l'eau, sèche, chasse le solvant et distille. On obtient 60 gr. de bromure, d'odeur agréable, non lacrymogène, solide à température ordinaire.  $E_{14} = 147-150^{\circ}$ ; F.  $33^{\circ}$ .

Analyse: Br 32,8      Calculé pour  $C_{11}H_{11}Br$       Br, 33,2

*Condensation du bromure précédent avec l'éther malonique.*

40 g de bromure sont condensés avec le malonate d'éthyle sodé dans le benzène anhydre (5 heures de chauffage à reflux). Le rendement est seulement de 50 0/0, car il se forme beaucoup d'éther disubstitué.  $E_{15} = 200-210^{\circ}$ . Par saponification et distillation, on obtient un acide p-terbutyl-phénylbutyrique (VI) identique à celui préparé selon Fieser et Price.

 *$\beta$ -Bz-terbutyl- $\alpha$ -tétralone (II).*

26 g d'acide (VI) sont chauffés avec 20 g  $SOCl_2$  au bain-marie et l'excès de  $SOCl_2$  est évaporé dans le vide: on dilue avec 100  $cm^3$  de benzène, refroidit à  $0^{\circ}$ , et ajoute petit à petit 25 g  $AlCl_3$  pulvérisé. On laisse 24 heures à température ordinaire, puis on fait le vide pendant 1 heure et décompose comme d'habitude.

A la distillation, il passe la cétone pure, qui cristallise aussitôt.  $E_{6,6} = 130-133^{\circ}$  — F.  $100^{\circ}$  (après cristallisation dans l'alcool). Le rendement est de 17 gr.

Analyse: C 83,12      H 9,07      Calculé pour  $C_{14}H_{14}O$       C 83,17      H 8,91

*Semicarbazone de (II):*

On fait un mélange de 2 g de cétone, 1 g de chlorhydrate de semicarbazide, 5  $cm^3$  d'une solution saturée d'acétate de Na

et 50 cm<sup>3</sup> d'alcool. On laisse à froid pendant 24 heures et les cristaux qui se sont déposés sont lavés et recristallisés plusieurs fois dans l'alcool. F. 193-195°.

Analyse: N 16,42:      Calculé pour C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>ON,      N 16,21

*7-terbutyl- $\alpha$ -naphtol (VIII).*

10 g de tétralone (II) sont chauffés avec 4 g de sélénium en poudre pendant 15 heures à 330°. Le résidu est dissous dans CHCl<sub>3</sub>, on filtre, et le filtrat est épuisé par CO<sub>2</sub>Na<sub>2</sub> à 10 0/0 pour enlever SeH<sub>2</sub>, puis avec la soude à 10 0/0. Les liqueurs d'extraction sodique sont filtrées, et additionnées de ClH jusqu'à commencement de trouble persistant. On filtre à nouveau pour enlever les résines abondantes, et précipite le naphtol (VIII) par ClH. On obtient ainsi des aiguilles incolores, très oxydables à l'air, de forte odeur phénolique, se ramollissant vers 70-80° mais que nous n'avons pu recristalliser pour l'analyse. Toutefois, la constitution (VIII) de ce corps ne fait aucun doute, car la solution alcoolique donne avec FeCl<sub>3</sub> un trouble laiteux virant très vite au violet, avec dépôt de flocons de la même couleur (réaction caractéristique des  $\alpha$ -naphtols).

*Condensation du bromure de p-terbutyl-phényléthyle avec l'éther allylmalonique.*

27 g d'allylmalonate d'éthyle sont ajoutés à 3 g de Na pulvérisé dans 100 cm<sup>3</sup> de toluène. Quand tout Na a disparu, on ajoute 32 g du bromure, et chauffe à reflux au bain d'huile pendant 10 h. On traite ensuite comme d'habitude. L'éther malonique cherché (27 g) est un liquide très visqueux incolore, presque inodore. E<sub>20</sub> = 225-230°. Il a été saponifié par 3 heures de chauffage avec KOH alcoolique en acide p-terbutylphényléthyl-allyl-malonique C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>. Ce dernier corps se présente sous forme de cristaux F. 163° (alcool), se décomposant vivement au point de fusion en donnant :

*L'acide p-terbutylphényl-allyl-butyrique (X).*

C'est un liquide très visqueux. E<sub>0,8</sub> = 177-180°.

Analyse: C 78,10      H 9,05      Calculé pour C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>      C 78,46      H 9,23

*Cyclisation de l'acide (X).*

La cyclisation du chlorure de l'acide (X) dans le benzène en présence d'AlCl<sub>3</sub> a donné un mélange liquide des 2 cétones arylées (XII) et (XIII) que nous n'avons pu séparer. Ce mélange est dépourvu d'odeur défini.



*Phényl-p-terbutylphényléthyl-malonate d'éthyle (IX).*

Se prépare à partir de 38 g de phénylmalonate d'éthyle, 4,6 g de Na pulvérisé dans le toluène et 40 g de bromure de *p*-terbutylphényléthyle. On chauffe au reflux pendant 15 heures et obtient 30 g d'un liquide incolore, très visqueux  $E_{0,10} = 207^\circ$ . Ce corps n'a pu être saponifié par KOH alcoolique, même après plusieurs jours de chauffage.

*1-méthyl-3-méthoxy-4-isopropyl-6-bromobenzène (XV).*

A déjà été décrit par Courtot (6). Nous l'avons préparé de la manière suivante: 190 g d'éther-oxyde méthylique du thymol sont dissous dans 250 g d'acide acétique glacial refroidi à  $0^\circ$ . On ajoute goutte à goutte 195 g de brome; on verse dans l'eau le produit de la réaction, décante la couche huileuse, reprend par l'éther, lave à la soude diluée, puis à l'eau. On évapore l'éther, et, par distillation, on a 240 g de produit.  $E_{10} = 150-154^\circ$ .

*Alcool-2-méthyl-4-méthoxy-5-isopropyl-phényléthylique (XVI).*

Le magnésien du dérivé bromé précédent a déjà été préparé par Courtot, qui l'a traité par  $\text{CO}_2$ . Nous avons fait agir sur ce magnésien l'oxyde d'éthylène: 220 g de dérivé bromé sont dissous dans 500  $\text{cm}^3$  d'éther anhydre, et on verse goutte à goutte ce mélange sur 22 g de Mg activé par quelques  $\text{cm}^3$  de bromure d'éthyle. La réaction est normale, et dure 5 heures. On chauffe encore 1 heure puis refroidit par un mélange glace + sel, et ajoute 50 g d'oxyde d'éthylène dissous dans 50 g d'éther: il se produit une réaction violente durant 2 h. 1/2. On laisse reposer 2 heures, chasse l'éther au bain-marie pendant 2 heures, et décompose par la glace chlorhydrique; on traite comme d'habitude. On obtient un liquide incolore.

$E_{16}''_{17} = 175-180^\circ$ ; rendement: 80 g.

Analyse: C 74,88 H 9,80 Calculé pour  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2$  C 75,00 H 9,61

*Phényluréthane de l'alcool (XVI).*

2 g d'alcool et 2 g d'isocyanate de phényle sont mélangés. En remuant, tout se prend en masse. On traite comme d'habitude. Aiguilles soyeuses F.  $110^\circ$  (recristallisées 2 fois dans l'alcool).

Analyse: N 4,35 Calculé pour  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}$  N 4,28

*Bromure de l'alcool (XVI).*

80 g d'alcool (XVI) dissous dans 200  $\text{cm}^3$  de  $\text{CHCl}_3$  sec à  $-5^\circ$  sont additionnés goutte à goutte de 60 g  $\text{PBr}_3$ . On laisse une nuit, puis chauffe 3 heures à  $50^\circ$ . On décompose par la glace, lave avec  $\text{CO}_2\text{Na}_2$  à 10 0/0, puis avec NaOH à 2 0/0, sèche, évapore le solvant,

et distille. On obtient un liquide incolore  $E_{16} = 170-172^\circ$  se solidifiant à température ordinaire. Par cristallisation dans l'alcool, on a des paillettes fondant à  $50^\circ$ .

Analyse : Br 30,0      Calculé pour  $C_{11}H_{11}OBr$       Br 29,5

Condensation du bromure précédent avec le malonate d'éthyle :

On dissout 45 g d'éther malonique dans 90 g d'alcool absolu contenant 5 g de sodium. On ajoute à cette solution 60 g de bromure, et chauffe à reflux 5 heures au bain-marie. On traite comme d'habitude. Le malonate substitué est une huile visqueuse incolore,  $E_{0,9} = 185-187^\circ$ . Par saponification, on obtient l'acide malonique correspondant  $C_{16}H_{22}O_6$ , qui, cristallisé dans le benzène se présente sous la forme d'aiguilles incolores, fondant à  $164^\circ$  en se décomposant pour donner :

l'acide-2-méthyl-4-méthoxy-5-isopropyl-phénylbutyrique (XVII).

C'est un liquide visqueux incolore,  $E_{0,9} = 180^\circ$ , qui se prend difficilement en masse. Après cristallisation dans l'alcool dilué, le produit fond à  $60^\circ$ .

Analyse : C 71,80      H 9,12      Calculé pour  $C_{11}H_{12}O_2$       C 72      H 8,8

#### *Cyclisation de l'acide (XVII) en (XVIII).*

On fait le chlorure d'acide à partir de 35 g de (XVII) dissous dans 50 cm<sup>3</sup> de  $C_6H_6$  et 20 g  $SOCl_2$ . On chauffe 2 heures à  $70^\circ$ , chasse  $C_6H_6$  et  $SOCl_2$  dans le vide, dilué le résidu avec 100 cm<sup>3</sup>  $C_6H_6$  déthiophéné, refroidit à  $0^\circ$ , et ajoute peu à peu 20 g  $AlCl_3$ . On laisse une nuit, puis fait le vide. La masse noire obtenue est versée sur la glace chlorhydrique. On traite comme d'habitude, et on distille. La tétralone (XVIII) passe à  $172-175^\circ$  sous 1,1 mm et se solidifie par refroidissement.

Recristallisé dans l'alcool, fond avec ramollissement préalable à  $87^\circ$ , en dégageant son odeur caractéristique.

Analyse : C 77,41      H 9,11      Calculé pour  $C_{11}H_{11}O_2$       C 77,25      H 9,01

#### *Semicarbazone de (XVIII).*

Se forme assez difficilement. Aiguilles incolores, brillantes, peu solubles dans l'alcool. F.  $163^\circ$ .

Analyse : N 14,77      Calculé pour  $C_{11}H_{11}O_2N_2$       N 14,48

#### *Réduction de (XVIII) selon la méthode de Clemmensen.*

10 g de cétone sont chauffés à reflux 15 heures avec 30 cm<sup>3</sup> de toluène, 40 g de Zn amalgamé et 100 cm<sup>3</sup> HCl à 70 0/0. On décante la couche toluénique, lave avec  $CO_2Na_2$  en solution diluée, sèche, évapore le toluène, et distille le résidu. On obtient ainsi un liquide incolore, sans odeur caractéristique  $E_{16,19} = 170-180^\circ$ . C'est la 1-méthyl-3-méthoxy-4-isopropyltétraline cherchée.

Analyse : C 81,80      H 10,76      Calculé pour  $C_{11}H_{12}O$       C 82,2      H 10,5



## BIBLIOGRAPHIE.

- (1) R. ADAMS et collab., *J. of pharmacol. and exp. therap.*, 1932, **45**, 121.  
 (2) L. RUZICKA, *Bull. Soc. Chim.*, 1928 (Conférences).  
 (3) *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 1841.  
 (4) *Bull. Soc. Chim.* (4), 1928, **43-44**, 241.  
 (5) *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 1438.  
 (6) *Ann. Phys. et Chim.* (9), 1915, **4**, 48.

(Laboratoires de chimie organique de la Sorbonne  
 et de l'École Polytechnique, Paris.)

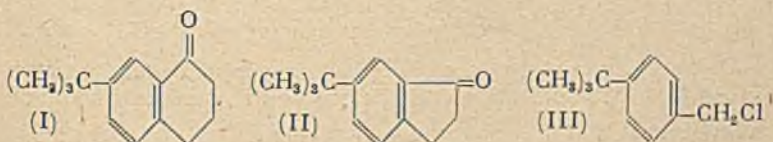
N° 11. — Sur la *p*-terbutyl- $\alpha$ -hydrindone,  
 par Paul CAGNIANT et BUU-HOI.

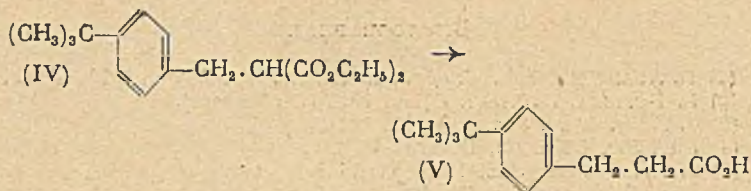
(17.8.1941.)

On décrit la méthode de synthèse et les propriétés de cette cétone non connue jusqu'ici.

Nous avons eu récemment l'occasion (1) de faire connaître des  $\alpha$ -tétralones possédant diverses substitutions sur le noyau benzénique, et douées d'odeurs agréables. Nous avons cru devoir rattacher cette propriété organoleptique intéressante au fait que ces cétones possèdent à la fois une structure et un poids moléculaires analogues à ceux des alicyclanones à odeur de musc découvertes par Ruzicka. Nous avons également fait ressortir le fait que, tout comme en ce qui concerne d'autres propriétés physiologiques (chez certaines classes de composés, comme par exemple les acides gras antilépreux) le facteur « odeur » semble être une fonction compliquée dont la grandeur moléculaire constitue une des variables principales, l'influence des fonctions chimiques présentes étant souvent d'importance tout à fait secondaire (par exemple, chez les cyclanones à odeur de musc, on peut remplacer la fonction cétone CO par une fonction imide NH, tout en conservant l'odeur).

S'il en est ainsi, il est possible de prévoir qu'en passant de la  $\beta$ -Bz-terbutyl- $\alpha$ -tétralone (I) que nous avons déjà décrite, et qui possède une odeur ayant une certaine analogie avec celle du musc, à la *p*-terbutyl- $\alpha$ -hydrindone (II), qui possède un chaînon CH<sub>2</sub>





en moins dans l'anneau alicyclique, cette odeur doit s'atténuer beaucoup, sinon disparaître tout à fait. Cette hydrindone n'étant pas encore connue, nous en avons fait la synthèse à partir du dérivé *p*-chlorométhylénique (III) du *tert*-butylbenzène qui a été soumis à une synthèse malonique, fournissant l'acide *p*-*tert*-butylphénylpropionique (V). Le chlorure de cet acide a été cyclisé enfin par  $\text{AlCl}_3$  en la cétone (II).

En fait, cette cétone ne possède aucune odeur distincte rappelant celle de son homologue supérieur (I), et à ce point de vue, elle se rapproche plutôt de l' $\alpha$ -hydrindone. Signalons en outre une inversion curieuse de propriétés physiques dans cette série : l' $\alpha$ -hydrindone est solide à température ordinaire alors que son dérivé *p*-*tert*-butylé est liquide; c'est le contraire chez les  $\alpha$ -tétralones correspondantes.

#### PARTIE EXPÉRIMENTALE.

##### *p*-Chlorométhyl-*tert*-butylbenzène (III).

A été préparé selon Darzens et A. Lévy (2) d'après la méthode de L. Bert (3), à partir du *tert*-butylbenzène.

##### Éther *p*-*tert*-butyl-benzylmalonique (IV).

4,6 g de sodium sont dissous dans 60 g d'alcool absolu, puis on ajoute 38 g de malonate d'éthyle, et finalement 35 g du dérivé chloré précédent. On chauffe 5 heures au bain-marie et traite comme d'habitude.  $E_{14-16} = 199-203^\circ$ .

Analyse: C 70,10 H 8,65 Calculé pour  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4$  C 70,59 H 8,49

##### Acide *p*-*tert*-butylbenzyl-malonique.

S'obtient par saponification de l'éther malonique au moyen de potasse alcoolique. Très difficile à cristalliser (dans l'alcool très dilué), il fond en se décomposant vers  $165-170^\circ$  en donnant :

##### l'Acide *p*-*tert*-butyl-phénylpropionique (V).

Ce sont des cristaux incolores, d'odeur agréable, fondant vers  $113^\circ$  après recristallisation dans l'alcool, où ils sont très solubles.

Analyse: C 80,77 H 6,10 Calculé pour  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2$  C 80,98 H 5,88



*p*-Terbutyl- $\alpha$ -hydrindone (II).

L'acide précédent est transformé en chlorure par  $\text{SOCl}_2$  et cyclisé par  $\text{AlCl}_3$  en milieu benzénique, selon la technique habituelle. On obtient une cétone liquide, incolore.  $E = 142-144^\circ$ , d'odeur aromatique indéfinie rappelant celle de l' $\alpha$ -hydrindone.

Analyse: C 82,32 H 9,37 Calculé pour  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}$  C 82,54 H 9,0

## Semicarbazone de (II).

Se forme très facilement, et cristallisé plusieurs fois dans l'alcool, se présente sous forme d'une poudre cristalline incolore, fondant avec décomposition vers  $218-220^\circ$ .

Analyse: N 16,68 Calculé pour  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{ON}$ , N 17,07

## BIBLIOGRAPHIE.

- (1) Paul CAGNIANT et BUU-HOI, *Bull. Soc. Chim.* (à paraître).
- (2) *C. R. Acad. Sc.*, 1934, 199, 1426.
- (3) L. BERT, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1925, 37, 1252.

(Laboratoires de Chimie organique de la Sorbonne  
et de l'École Polytechnique, Paris.)

N° 12. — Dosage du vanadium chez les végétaux.  
I. Recherches spectrographiques;  
par M. Didier BERTRAND.

(11.7.1941.)

La méthode de l'arc entre charbons très sensible n'est pas applicable à la recherche du vanadium dans les cendres de végétaux, parce que non seulement tous les charbons contiennent de ce métal, mais encore les raies de celui-ci sont renforcées considérablement lorsqu'on analyse des sels alcalins. La méthode des sels fondus de Grammont ne présente pas cet inconvénient et est suffisamment sensible, de l'ordre de  $2 \cdot 10^{-8}$  du poids de cendre.

Le problème analytique posé consistait à trouver une méthode caractéristique, très sensible permettant de retrouver du vanadium à de très faibles concentrations, dans un mélange salin complexe. Dans le but de contrôler la méthode chimique, je me suis adressé à l'analyse spectrale, qui semblait d'autant plus indiquée que la majorité des auteurs ayant signalé le vanadium chez les végétaux l'ont utilisée.

Parmi les méthodes employées, deux sont d'un emploi particulièrement commode: l'arc entre charbons et l'étincelle avec la méthode des sels fondus.

*Méthode à l'arc.* — Bardet (1) indique : « Parmi les 650 raies que donne cet élément dans la région étudiée, 3 seulement sont à signaler, qui forment un groupe extrêmement caractéristique et sensible. Ce sont 3.183,5-3.184,1-3.185,5. Elles apparaissent bien avant le reste du spectre ». Le *Handbook of Chemistry and Physics*, édité par le *Bureau of Standards* américain, donne des longueurs d'ondes légèrement différentes : 3.183,415-3.183,95-3.185,406. La seule raie voisine gênante des éléments communs est la raie 3.181,3 du calcium qui est très abondant chez les végétaux et qui peut donner un halo gênant quand il s'agit de traces de vanadium. A ces raies, le *Handbook of Chemistry and Physics* ajoute comme raies ultimes 3.184,00-3.093,13-3.102,30-3.110,71-3.118,38-3.125,29. Enfin, on peut ajouter 4.342,88-4.379,24-4.384,73-4.389,93-4.395,24, qui sont des raies fortes. Les raies gênantes des éléments communs étant : 3.092,85 de l'aluminium qui est très forte est qui est une ultime, 3.093,05 du magnésium, qui est également très forte, 3.094 du cuivre, 3.099,97 du fer, très forte, 3.105,88 du nickel, assez forte, 3.108,6 du calcium, assez forte, 3.126,1 du cuivre assez forte.

En utilisant un spectrographe Féry grand modèle et des plaques orthochromatiques Guilleminot, ou des films positifs Gevaert, toutes ces raies du vanadium sont visibles dans les charbons les plus purs que j'ai pu trouver, ceci en utilisant un arc de 8 ampères sous 110 volts et 20 secondes de pose. Pensant tout d'abord que le vanadium dont les raies étaient juste visibles, provenait soit des forêts utilisés pour préparer un trou dans le charbon positif, soit de la meule qui avait servi à tailler ces charbons, j'ai fait des spectres de ces charbons en prenant directement les bouts qui m'ont été livrés par les maisons commerciales. En outre, avant de faire les spectres, les charbons sont nettoyés sur toute leur longueur, pendant 3 minutes, par un arc de 25 ampères sous 110 volts. Pour que les morceaux utilisés soient portés à très haute température, ceux-ci qui ont environ 3 cm. de long, sont pincés entre deux charbons de coke dur. On constate alors que les charbons d'arc qui sont faits de graphite très tendre sont portés au blanc éblouissant. On observe alors toujours la présence des raies du vanadium dans les charbons.

Certains auteurs dont Bardet, recommandent de traiter les charbons par l'acide chlorhydrique concentré; ce procédé se révèle inefficace pour le vanadium. Ces deux résultats ne sont pas surprenants, quand on sait que les charbons d'arc les plus purs ont déjà subi ce traitement d'une façon prolongée avant d'être vendus et en utilisant non pas 25 ampères mais 300, ce qui explique très bien que les charbons de faible diamètre soient plus purs que ceux de gros diamètre. Si, comme le signalent divers auteurs, avant d'utiliser les charbons, on met dans le cratère positif un cristal de chlorure de sodium et qu'on fasse jaillir l'arc jusqu'à disparition du sodium, on constate en prenant une série de clichés, que les raies du vanadium sont considérablement renforcées. Ce phénomène a lieu avec d'autres sels purs, le carbonate de sodium par exemple. On serait tenté de conclure que des sels contenaient



du vanadium, mais l'expérience suivante a prouvé qu'il n'en n'est rien ou que tout au moins le renforcement des raies du vanadium déjà existant dans les charbons ne provient pas des sels ajoutés. Soit la série de clichés suivants :

Charbons seuls;

Charbons + 200 gamma de vanadium (sous forme de vanadate d'ammonium);

Charbons + quelques milligrammes de  $\text{ClNa}$  «pur».

Les conditions d'excitation et de temps de pose étant aussi identiques que possible pour ces différents spectres qui sont photographiés sur une même plaque. A l'examen, les raies du vanadium sont beaucoup plus intenses pour le  $\text{ClNa}$  que pour le vanadate d'ammonium. Si l'on fait la réaction à l'eau oxygénée, telle que nous la verrons plus loin, on constate que les 200 gamma de vanadium donnent une forte coloration, alors qu'une quantité de  $\text{ClNa}$  équivalente à celle utilisée pour faire le spectre ne donne rien, et que la même quantité de  $\text{ClNa}$  plus 200 gamma de V donnent une coloration qui, apparemment, est identique à celle obtenue avec le vanadate seul.

On peut noter qu'un phénomène analogue se passe pour le bore toujours présent à l'état de traces dans les charbons d'arc.

Une étude plus approfondie de ce phénomène sortant du cadre que je m'étais proposé, je n'ai pas poursuivi les recherches dans ce sens, mais il est vraisemblable que le vanadium comme le bore se trouve dans les charbons à l'état de carbure, très peu volatil.

Étant donné ce fait, il est permis de penser que les auteurs ayant recherché le vanadium par la méthode spectrale, en utilisant l'arc entre charbons directement avec les cendres des végétaux ou des animaux, ont commis une erreur en pensant que des matériaux contenaient assez de vanadium pour qu'ils puissent le trouver dans ces conditions. Ces auteurs ont utilisé, pour déceler le vanadium, une ou plusieurs raies ultimes, et tous ceux qui donnent quelques détails considèrent le vanadium comme présent, par le simple fait que ces raies sont renforcées.

Deux d'entre eux travaillant ensemble, Konishi et Tsuge (2) ont recherché quel était le minimum dicelable dans ces conditions, sous forme de chlorure et donnent dans leur mémoire :

Pour les raies	Concentration du V avec 0,1 cm <sup>2</sup> d'une solution de chlorure
3.102,3	0,0001 0/0
3.118,4	0,0002 0/0
3.184	0,0005 0/0

Toutefois comme les échantillons analysés sont introduits sous forme de cendres, qui sont toujours alcalines, ces auteurs ont commis la même erreur.

*Méthode des sels fondus.* — Devant la difficulté rencontrée pour me procurer des charbons ne contenant pas de V, j'ai renoncé à la méthode de l'arc pour étudier celle des sels fondus de Gram-

mont. Celle-ci a été décrite par son auteur avec beaucoup de détails dans la *Revue de métallurgie* (3).

La cuillère de platine que j'ai utilisé avait 8 mm. de profondeur et 15 mm. de diamètre. Le dispositif d'étincelle donnait 4.000 volts avec un condensateur de 5/1000° de microfar. et une self donnant une longueur d'onde d'oscillation de 450 m. J'ai employé comme dissolvant, le carbonate acide de Na au lieu du mélange équimoléculaire de carbonate neutre de Na et de carbonate neutre de K (ou bien de carbonate neutre de Li soit seul, soit avec le sel de Na), parce que ce composé se trouve dans le commerce plus pur en ce qui concerne le V que les autres carbonates. Tous contiennent du V en faibles traces, mais l'addition d'autres sels ne donne pas lieu au même phénomène que celui existant pour les charbons d'arc.

En opérant avec les appareils dont je disposais et avec des poses de 3', il est encore possible de déceler 1 gamma de V ajouté à 600 mg de carbonate acide de Na. Mais même pour 100 gamma de V, les raies restent très faibles. Comme il y a du vanadium dans le carbonate, on ne peut utiliser pour une détermination correcte que les raies les plus sensibles ne donnant rien directement avec le carbonate c'est-à-dire 4.379,24-4.395,24-4.400,59-4.408,52, qui sont des raies fortes du spectre d'étincelle. Cette conclusion est en parfait accord avec une note de Grammont (4). Cet auteur signale déjà avoir trouvé du vanadium dans le carbonate, mais la sensibilité limite qu'il indique n'est que de 1/100.000°. La sensibilité de la méthode est certainement bien plus grande puisque d'après l'analyse chimique faite que nous le verrons dans un autre mémoire, il y avait moins de 1 gamma de V dans 5 grammes de carbonate employé.

*Application.* — Nous n'en donnerons qu'un seul exemple : les cendres de 10 g de graines de haricots (soit 361 mg) furent fondues avec 600 mg de carbonate acide de Na. En appliquant la méthode (des spectres de comparaison de Grammont avec la raie 4.408,52 seule visible pour moins de 50 gamma de V, en dehors des raies dues au carbonate) on pouvait estimer à 1-2 gamma le V des 10 g de haricots. L'analyse chimique faite ultérieurement a donné 1,99 gamma pour 10 g de ces graines, donc en très bon accord. Ne disposant pas alors de microphotomètre et ayant trouvé depuis une méthode chimique plus sensible, nous n'avons pas poursuivi cette recherche.

#### BIBLIOGRAPHIE

- (1) BARDET, *Atlas des spectres d'arc*. Doin, Paris, 1926.
- (2) KONISHI et TSUGE, *J. agr. Chem. Soc.*, Japan, 1933, 9, 510.
- (3) GRAMONT, *Revue de Métallurgie*, 19<sup>e</sup> année, n° 2, février 1922.
- (4) GRAMMONT, *C. R. Ac. Sc.*, 1922, 175, 1129.



N° 13. — Dosage du vanadium chez les végétaux. II. Emploi de la réaction à l'eau oxygénée; par M. D. BERTRAND.

(11.7.1941.)

La réaction à l'eau oxygénée est assez sensible pour pouvoir, en utilisant un colorimètre à cellules photoélectriques, doser jusqu'à la quantité minima de 3 gamma de vanadium. Mais par suite de la présence générale du titane chez les végétaux, il faut opérer en présence de fluorure de sodium; on ne peut pas doser alors moins de 5 gamma de vanadium. L'étude de la courbe d'absorption montre que les circonstances les plus favorables sont vers 4.500 A ou vers 3.900 A.

Par suite de son grand intérêt dans l'industrie métallurgique, le vanadium a fait l'objet de nombreuses études analytiques en vue de sa détermination quantitative. Dans le cas qui nous intéresse, les quantités finales de métal à doser sont tout au plus de l'ordre de quelques dizaines de gamma et de toutes les méthodes actuellement étudiées, seules les méthodes colorimétriques semblent présenter suffisamment de sensibilité, tout en gardant une certaine spécificité.

C'est Bareswill (1) qui, en 1847, signala le premier, la coloration rouge sang que donne le vanadate d'ammoniaque avec l'eau oxygénée. Werther (2), en 1861, dit que la présence d'éther accroît la sensibilité de la réaction, mais il s'agit probablement là de la réaction étudiée ultérieurement par Matignon (3). La limite inférieure donnée par Werther est de 1/84.000 de  $V_2O_5$ . Il faut attendre 1900 pour que Maillard (4) propose l'emploi de cette méthode au dosage du vanadium, qui n'est recherché par cet auteur que jusqu'à la dilution de 1/10.000 en acide vanadique. Puis Slawik (5) la propose à nouveau en 1910. Misson (6), en 1922, l'applique au dosage du vanadium dans les aciers et donne comme limite inférieure d'application 200 gamma de V. Meyer et A. Pawletta (7), en 1926, firent une étude de cette réaction et indiquent dans leur mémoire qu'en utilisant une solution 15-20 0/0 d'acide sulfurique et seulement une ou quelques gouttes d'eau oxygénée à 3 0/0, il est encore possible de doser le vanadium à la concentration de 1/160.000 de  $V_2O_5$ . Moser et Brandl (8), en 1928, tout en donnant une limite inférieure de 1/600.000 de V, disent qu'en présence de titane, il faut ajouter l'acide fluorhydrique. Lukas et Jilek (9), l'année suivante, pour doser le vanadium par l'eau oxygénée en présence de molybdène et de tungstène, si ceux-ci ne sont pas présent à trop forte concentration, ajoutent une solution d'acides borique et oxalique, jusqu'à acidité, à une solution alcaline contenant le vanadium, puis de l'eau oxygénée à 30 0/0 et disent que ce procédé est aussi sensible que celui de Meyer et Pawletta. On peut encore citer les applications qui ont été faites pour le dosage du vanadium dans les aciers par Rousseau (10), en 1930, Tihamer (11) en 1931, qui signalent qu'avec

1 0/0 d'eau oxygénée à 3 0/0, il n'y a pas de variation de coloration si la concentration de l'acide est comprise entre 5 et 10 0/0. Pinski (12) en 1937, qui utilise un photomètre, pour arriver au travail de E. R. Wright et M. G. Mellon (13), la même année. Ces deux auteurs, toujours en vue du dosage dans les aciers, ont fait une étude spectrophotométrique de la réaction. D'après eux la concentration en acide doit être de 0,6 N à 6 N sulfurique, nitrique ou chlorhydrique, en eau oxygénée à 3 0/0 de 0,2 à 3 cm<sup>3</sup> pour 100 cm<sup>3</sup> de la solution si l'eau oxygénée est plus concentrée, il faut avoir au moins une concentration en acide de 1,5 N. La stabilité serait de deux jours. Ces auteurs donnent la courbe d'absorption entre 4.000 et 7.000 Å. Leur courbe possède un maximum d'absorption vers 4.500 Å. Le minimum de vanadium ainsi décelable (qui n'est pas indiqué par les auteurs) semble être de l'ordre de 20 gamma dans 100 cm<sup>3</sup>, en utilisant une cellule de 5 cm. de long. L'étude des ions perturbateurs a été faite; en particulier 50 gamma de titane dans 100 cm<sup>3</sup> gênent déjà le dosage.

Ce court exposé, montre ce que l'on peut attendre de cette réaction. Auger (14), en 1921, dans un travail qui ne semble pas avoir été connu des auteurs, ayant utilisé l'eau oxygénée pour doser le vanadium, signale que l'acide chlorhydrique réduit les sels de vanadium, même en présence d'eau oxygénée; qu'avec l'acide sulfurique il y a autoréduction en présence d'eau oxygénée si l'acide est trop concentré : avec l'acide 0,01 M, le taux de réduction n'est que de 2,5 0/0 en 24 heures, alors que dans le même temps, il est de 95 0/0 avec l'acide 5 M. Cette note explique très bien les anomalies apparentes des divers auteurs et montre la nécessité de faire la mesure colorimétrique dès que les réactifs sont en présence, surtout dans le cas de faibles quantités de vanadium.

Possédant un photolorimètre à cellules, appareil très sensible, il me devait être possible d'utiliser cette méthode de dosage du V pour sa recherche chez les végétaux.

La sensibilité est un peu plus grande avec un écran bleu dont la longueur d'onde moyenne de transmission est de 4,200 Å qu'avec un écran possédant une transmission moyenne de 4.800 Å.

D'après une étude que nous avons faite en utilisant 10 cm<sup>3</sup> d'une solution de métavanadate d'ammoniaque contenant 1 gamma de V par cm<sup>3</sup>, le cas le plus favorable correspond à un milieu sensiblement 1 N sulfurique et à 0,1 à 0,25 cm<sup>3</sup> d'eau oxygénée à 3 0/0, résultat en contradiction avec celui de Wright et Mellon. La coloration suit la loi de Beer. 100 gamma de V correspondent à 13,5 divisions de l'appareil (Colorimètre de Meunier (15)).

Comme la matière vivante contient beaucoup de titane (G. Bertrand et Voronca (16), et que le titane donne dans ces conditions une réaction plus sensible que celle du vanadium, il est nécessaire soit de l'éliminer, soit d'ajouter à la solution dans laquelle on fait le dosage, un corps empêchant la formation d'acide pertitanique, sans gêner ou en ne gênant que peu la réaction entre l'eau



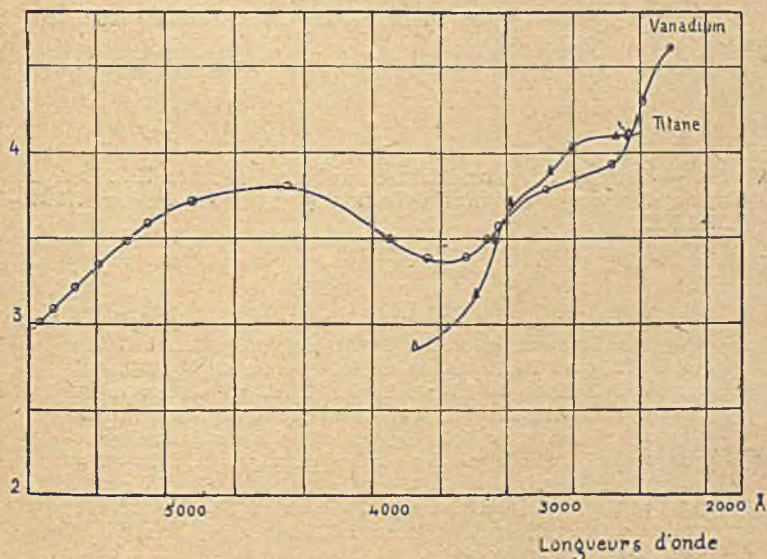
oxygénée et le vanadium. Nous avons vu que les fluorures ont été utilisés dans ce but, pour le dosage du vanadium dans les aciers titanifères.

D'après nos expériences, en opérant en présence de 0,4 0/0 de fluorure de sodium, les conditions optima du dosage du V sont sensiblement les mêmes qu'en l'absence de fluorure, la sensibilité de dosage du V est par contre un peu diminuée : 40 gamma de V ne correspondant plus qu'à 4,5 divisions de l'appareil. En outre, on retrouve le fait qu'avec un excès d'eau oxygénée, il faut augmenter la concentration en acide sulfurique.

Dans ces conditions, soit dans 10 cm<sup>3</sup> de liquide : 0,3 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique à 65 B°, 0,25 cm<sup>3</sup> d'eau oxygénée à 3 0/0, 1 cm<sup>3</sup> de fluorure de sodium à 4 0/0, 10 divisions de l'appareil correspondent à : 410 gamma de Ti, 2 mg de fer, 2,5 mg de molybdène; le cuivre et le tungstène ne donnent rien.

Comme il était possible que pour d'autres longueurs d'onde l'absorption due au titane fut très diminuée sans qu'il en soit de même pour le V, nous avons étudié les courbes d'absorption que donnent dans ces conditions ces deux métaux. (Je remercie M<sup>me</sup> Ramart-Lucas d'avoir bien voulu me donner l'hospitalité dans son laboratoire et M<sup>me</sup> Gomez, qui m'a initié à la technique de ces mesures).

Log du Coefficient d'extinction



Ces courbes montrent que les circonstances les plus favorables sont, soit vers 4.500 Å, soit vers 3.900 Å. Mais dans ce dernier cas, la quantité de titane gênante qui était de 20 gamma reste encore de 160 gamma, chaque demi-division du colorimètre ne correspondant plus qu'à 10 gamma de vanadium au lieu de 5.

Cette réaction pouvait donc être utilisée dans le but que je me proposais. Elle risquait cependant, de n'être employée qu'à la limite, sauf en utilisant une prise d'essai déjà considérable.

Comme d'après Wright et Mellon (17), la coloration donnée par le vanadium avec l'acide phosphotungstique est d'une sensibilité comparable à celle de l'eau oxygénée, il n'était pas intéressant de l'utiliser ici.

## BIBLIOGRAPHIE

- (1) BARESWILL, *Ann. Chim. Phys.*, 1847, **20**, 369.
- (2) WERTHER, *J. Prakt. Chem.*, 1861, **83**, 83.
- (3) MATIGNON, *C. R. Ac. Sc.*, 1904, **138**, 82.
- (4) MAILLARD, *Bull. Soc. Chim.* (3), 1900, **28**, 422.
- (5) SLAWIK, *Chem. Ztg.*, 1910, **34**, 648.
- (6) MISSON, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1922, **31**, 1922.
- (7) MEYER et PAWLETTA, *Z. Anal. Chem.*, 1926, **69**, 15.
- (8) MOSER et BRANDL, *Monatsch.*, 1928, **51**, 169.
- (9) LUKAS et JILEK, *Z. Anal. Chem.*, n° 9-10, 1929, **76**, 348.
- (10) ROUSSEAU, *Chim. et Ind.*, N° spécial du 9° Cong. Int., 1930, **23**, 103.
- (11) TIHAMER, *Magyar Chem. Foly.*, 1931, **37**, 89 (extrait de *Chem. et Ind.*, 1932, **27**, 43).
- (12) PINSL, *Arch. Eisenhüttenw.*, 1937, **11**, 293.
- (13) WRIGHT et MELLON, *Ind. and Eng. Chem. anal. edit.*, 1937, **9**, 375.
- (14) AUGER, *C. R. Ac. Sc.*, 1921, **172**, 1355.
- (15) MEUNIER, *Bull. Soc. Cim. Bio.*, 1936, **19**, 113.
- (16) GABRIEL BERTRAND et VORONCA, *C. R. Ac. Sc.*, 1929, **188**, 1199, et 1929, **188**, 73 et 221.
- (17) WRIGHT et MELLON, *Ind. and Eng. Chem. anal. edit.*, 1937, **9**, 251.

**N° 14. — Dosage du vanadium chez les végétaux. III. Emploi du cupferron et méthode de dosage; par M. Didier BÉRTRAND.**

(11.7.1941.)

Dans certaines conditions, le vanadium donne avec le cupferron et le chloroforme une coloration très sensible qui permet le dosage jusqu'à la quantité minimum de 0,4 gamma de V et jusqu'à des concentrations de  $1.10^{-9}$ . Le fer, le titane, le cerium qui gênent sont éliminés par l'ammoniaque en présence d'eau oxygénée; le cuivre qui gêne également est éloigné par l'hydrogène sulfuré. Dans le cas des cendres de végétaux, il faut faire une extraction préalable du V par le cupferron à  $p^H$  1,8 comme pour le Mo (*Bull. Soc. Chim.*, 1939 (5), **6**, 1676). La méthode permet de doser jusqu'à la limite inférieure de 0,002 mg de V dans 100 g de matière sèche.

Rojeda (1) a montré que les solutions acides de metavanadates donnent, avec le cupferron (sel d'ammonium de la nitrosophénylhydroxylamine), un précipité rouge peu soluble dans l'eau. Un



gamma de vanadium par  $\text{cm}^3$  donnant un précipité rouge se changeant en vert. D'après le même auteur, dans les solutions acides diluées, les sels vanadiques (ions  $\text{V}^{++++}$  et  $(\text{VO})^{+++}$ ) ne sont pas précipités quantitativement contrairement à ceux de vanadyle (ions  $(\text{VO})^{++}$ ).

Turner (2), cherchant à séparer le V de l'Ur, trouve que les métavadates (ions  $(\text{VO}_3)^-$ ) sont complètement précipités par le cupferron dans une solution à 1 0/0 d'acide chlorhydrique et d'acide sulfurique. De plus, selon lui, les sels vanadiques le sont aussi totalement.

En présence de phosphore, Rojeda écrit que, pour avoir une précipitation complète du V, il faut réduire ce métal par l'acide sulfureux, dont on élimine l'excès au moyen d'acide carbonique.

Dans ces conditions on pouvait espérer utiliser la réaction de Rojeda pour doser nephelométriquement le vanadium. C'est ce qu'ont fait, en 1938, Finkelshtein et Elenevich (3). D'après le *Chemical abstracts*, ces auteurs disent qu'on peut déceler le vanadium à la concentration de 1 gamma par  $\text{cm}^3$ ; la solution ne doit contenir ni fer, ni titane, ni grandes quantités de chlorures ou de bioxyde de Na non décomposé.

Or, d'après Pinkus et Martin (4), en milieu acide de  $\text{pH}$  inférieur à 1,8 (ce qui est le cas dans la technique de Finkelshtein et Elenevich) outre le vanadium déjà signalé par Rojeda précipitent : le fer et le cuivre [déjà signalés par Baudisch (5)], le titane et l'étain; Meunier (6) y a ajouté plus tard : le molybdène, toujours présent dans la matière vivante [Ter Meulen (6), D. Bertrand (7)]. Cette méthode n'est donc pas applicable directement aux cendres de végétaux, elle n'est en outre pratiquement pas d'une sensibilité très supérieure à celle utilisant l'eau oxygénée.

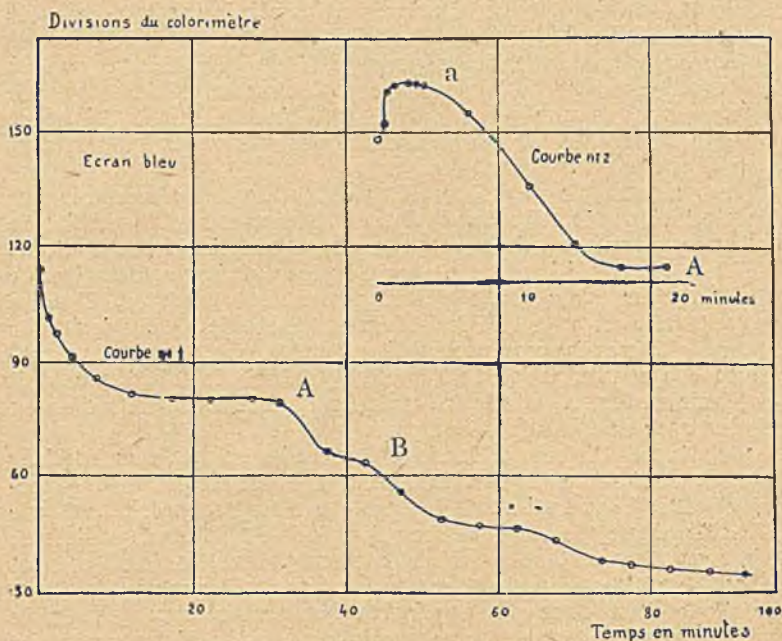
J'ai constaté que le précipité donné par le cupferron et le vanadium est très soluble dans les solvants organiques suivants : éther, benzène, chloroforme, sulfure de carbone; son coefficient de solubilité croissant de l'éther au sulfure de carbone. Pour des raisons pratiques, le chloroforme est d'un emploi plus commode. Ce solvant se colore en rouge, la coloration virant avec le temps au jaune, puis au vert, Les courbes suivantes montrent la variation de l'absorption en fonction du temps. (Voir fig. p. suivante).

Le palier A qui correspond à une couleur jaune est assez stable pour pouvoir faire les mesures, le palier a est par contre trop difficile à avoir avec de faibles quantités de V pour être d'un emploi pratique.

Avec un écran bleu ( $\lambda$  moyen 4.200 Å), une cuve de 1 cm d'épaisseur et un volume total de 10  $\text{cm}^3$ , dix divisions de l'appareil colorimétrique [à cellules photoélectriques de Meunier (8)] correspondent à 7,5 gamma de V.

Toutes conditions restant égales, le palier A est obtenu d'autant plus vite que l'éclairement est plus fort ou que la température est plus élevée. Mais pour une même quantité de V, ce palier conserve la même absorption pour diverses températures courantes de laboratoire (entre 12° et 28°, limites des essais). Vers 40-45°, et pour 30 gamma de V, le palier A disparaît pour ne faire place

qu'à un point d'inflexion de la courbe d'absorption en fonction du temps.



Le pH doit être compris entre 3,5 et 1,5. Si le milieu est trop alcalin, l'extraction chloroformique se fait mal et est incomplète; si le milieu est trop acide le chloroforme verdit assez rapidement même en l'absence de vanadium.

Jusqu'à 100 gamma de vanadium il est inutile de mettre plus de 0,25 cm<sup>3</sup> d'une solution récente de cupferron à 5 0/0, mais 0,5 et même 1 cm<sup>3</sup> de cette solution ne gênent pas pour effectuer la mesure. Un trop fort excès par contre est nuisible, le chloroforme se colorant très vite en vert.

Le milieu ne doit contenir ni oxydant trop énergique (comme l'eau oxygénée, car alors il ne se forme aucune coloration), ni réducteurs (dans ce dernier cas on obtient directement la coloration jaune et il faut remarquer que le chloroforme du commerce contient toujours un peu d'alcool qui intervient dans la réaction de décoloration lors du passage du palier *a* au palier *A*). (Le cupferron lui-même agit comme un oxydant et fait passer les sels ferreux à l'état ferrique, libère l'iode des iodures et le transforme en iodates, mais est réduit par les permanganates.)

Cette réaction est non seulement très sensible mais permet encore de doser le vanadium jusqu'à la concentration limite de 5.10<sup>-9</sup>, mais pour ces dilutions il est très difficile de faire avec seulement 10 cm<sup>3</sup> de chloroforme l'extraction du cupferron de



1 litre de liquide. L'article utilisé plus loin permet de faire le dosage jusqu'à la dilution de  $1.10^{-9}$  sans présenter cet inconvénient. La limite inférieure de V dosable reste de 0,4 gamma. (La coloration du palier A suit la loi de Beer.)

Mais le vanadium est loin d'être le seul à donner des précipités colorés qui soient solubles dans le chloroforme. Baudisch (5), Schroeder (9), Auger (10), puis Auger, M<sup>lle</sup> La Fontaine et Ch. Caspar (11) citent comme étant dans ce cas: le fer, le cuivre, le titane, l'uranium, le cérium (sels cériques). Sauf l'uranium non encore signalé dans la matière vivante et qui est très peu sensible, ces métaux dans les mêmes conditions opératoires que pour le vanadium donnent: 11 divisions pour 2,6 mgr de Ce; 10 divisions pour 395 gamma de Cu, 25,6 gamma de Ti et 5,8 gamma de fer (coloration seulement stable en présence d'eau oxygénée pour le fer [Paulais, (12)]. L'utilisation de cette réaction pour le dosage du vanadium chez les êtres vivants n'est donc possible qu'en éliminant le fer, le cuivre, le cérium, le titane, sans perte de V. Les recherches que j'ai entreprises et qui sont résumées ci-dessous, montrent la possibilité de cette opération analytique [d'autres détails ont été publiés ailleurs (13)].

Le vanadium ne peut être séparé du fer que par précipitation ammoniacale (sans excès d'alcali) en présence d'eau oxygénée et même dans ce cas le vanadium est un peu absorbé par l'hydrate ferrique, si bien qu'il faut laver celui-ci à plusieurs reprises pour pouvoir extraire pratiquement tout le V. Il faut opérer par centrifugation (en recouvrant le tube à centrifuger pour éviter l'introduction toujours possible de particules de métal provenant de l'axe), parce que le vanadium est très fortement absorbé par les papiers filtres, même aux très fortes dilutions.

Dans ces mêmes conditions le titane est beaucoup plus fortement absorbé par l'hydrate ferrique que ne l'est le vanadium (après 3 lavages du précipité de fer par redissolution dans l'acide sulfurique et reprécipitation, 1 mg de fer retient encore 140-150 gamma de Ti).

Le cérium est précipité par l'ammoniaque et le précipité géluleux obtenu ne retient pratiquement pas le vanadium.

Le cuivre est facile à éliminer par l'hydrogène sulfuré en milieu acide (précipitation à chaud, et repos de 24 heures au moins dans une fiole bien bouchée, le liquide étant saturé de gaz).

Dans le cas d'un mélange salin complexe contenant des phosphates, il faut opérer autrement parce que le vanadium est très énergiquement retenu dans le précipité donné par l'ammoniaque. Il faut faire précéder l'élimination du fer, du titane, du cérium et du cuivre, d'une opération ou d'une série d'opérations qui éliminent les sels gênants sans perte de vanadium. Les remarques et la technique déjà suivie pour le molybdène (14) (voir aussi (13) pour plus de détails) étant strictement applicables au vanadium je ne les redonnerai pas ici. Les contrôles faits avec les mêmes mélanges salins montrent que les pertes de vanadium sont inférieures à 6 0/0 et lors de l'application de la méthode aux végétaux, après avoir extrait le vanadium de la solution saline pour en

effectuer le dosage, j'ai ajouté à celle-ci 30 gamma de vanadium dans les premiers 28 dosages; j'en ai retrouvé entre 28,5 et 30 gamma, le poids des cendres varie de 1,77 à 16,32 g. Les différences proviennent probablement presque exclusivement des pertes de V subies lors de l'unique filtration, faite en milieu légèrement alcalin ou neutre. On peut donc considérer la méthode comme répondant au but proposé dans le premier mémoire.

Dans le cas où le matériel d'étude est d'origine biologique, il faut se débarrasser des matières organiques. Ici encore mêmes remarques que pour le molybdène (14).

### *Résumé général de la méthode employée.*

La substance à analyser (végétal) est mise à sécher, puis calcinée à température inférieure au rouge sombre (500° environ). Les cendres sont traitées par de l'acide chlorhydrique concentré qui est évaporé à sec pour insolubiliser la silice. Après avoir lavé les cendres avec de l'acide concentré chaud, puis de l'eau, pour éliminer l'excès d'acide, la silice restante est séchée, puis fondue avec 3 à 3,5 fois son poids de carbonate acide de sodium. La masse fondue est traitée comme les cendres. L'ensemble des filtrats est réuni, ramené à un volume tel que la concentration saline soit inférieure à 5 0/0 et ajusté à pH 1,8 environ, en présence de thymolsulfone-phtaleïne. Après addition d'un excès d'une solution récente de cupferron à 10 0/0 (en présence de beaucoup de fer l'extraction chloroformique est très difficile s'il n'y a pas de suite un excès de cupferron), on extrait le volumineux précipité par 10 à 20 cm<sup>3</sup> de chloroforme, qui est distillé dans un matras pour micro-Kjeldahl. Le chloroforme distillé sert à nouveau pour parachever l'extraction, poursuivie jusqu'à ce que le chloroforme ne soit plus coloré. On ajoute alors 1/2 cm encore de la solution de cupferron et l'on extrait par le chloroforme qui doit être parfaitement incolore. (Sinon il faut poursuivre l'opération). Les résidus d'extraction qui sont accumulés dans le matras sont détruits par voie humide et le produit de destruction est, après dilution à 50 cm environ par de l'eau redistillée (sous vide), additionnée d'eau oxygénée et alcalinisée sans excès par de l'ammoniaque. Après centrifugation, le précipité est redissous et traité deux fois encore par l'eau oxygénée et l'ammoniaque. Les liquides, séparés par centrifugation, sont évaporés ensemble, à sec, au bain-marie; le résidu est redissous dans 15-20 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique 1/10 N environ et passé à chaud à l'hydrogène sulfuré jusqu'à saturation. Après un repos de 24 heures dans une fiole bien bouchée, on filtre sur un très petit filtre Berzelius. Le filtrat est évaporé à sec au B.-M. après addition d'environ 1,5 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré. L'évaporation est terminée dans un four en silice jusqu'à cessation de fumées blanches. Le résidu de l'évaporation est redissous dans 30-40 cm<sup>3</sup> d'eau redistillée additionnée de 1 à 2 gouttes d'acide sulfurique concentré. On ajoute 0,25 cm<sup>3</sup> d'eau oxygénée à 12 volumes et l'on alcalinise juste par l'ammoniaque. Après centrifugation, on filtre sur un très petit



filtre Berzelius que l'on lave soigneusement avec de l'eau pure. Le filtrat est évaporé à sec au B.-M. Le résidu repris par 10-15 cm<sup>3</sup> d'eau additionnée d'un peu d'acide acétique, on transvase dans un ampoule à décantation; on ajoute 0,25 cm<sup>3</sup> d'une solution récente de cupferron à 10 0/0 et l'on extrait par 4 cm<sup>3</sup> environ de chloroforme; on lave avec 5 autres cm<sup>3</sup> de chloroforme. Ces chloroformes d'extraction sont réunis et le volume est complété à 10 cm<sup>3</sup> exactement. La coloration obtenue est mesurée avec un photomètre à cellules photoélectriques, muni d'un écran bleu. La comparaison se fait avec une courbe étalon.

Cette méthode permet de doser jusqu'à la quantité minimum de 2 gamma de V dans 100 g de matière organique sèche.

Les réactifs doivent être purifiés (même technique que pour le Mo (13)) et l'on ne doit pas employer de capsules de porcelaine qui adsorbent assez énergiquement le vanadium, ni pour la même raison de quartz vitreux.

#### BIBLIOGRAPHIE

- (1) ROJEDA, *Ann. Soc. Esp. de Fis. Quim.*, 1914, **12**, 305 et 379.
- (2) TURNER, *Am. J. Sc.*, 1916, **41**, 339 et 1916, **42**, 109.
- (3) FINKELSHEIN et ELENEVICH, *Zavodskaya Lab.*, 1938, **7**, 665.
- (4) PINKUS et MARTIN, *J. de Chim. Phys.*, 1927, **24**, 83 et 137.
- (5) BAUDISCH, *Chem., Zt.*, 1909, **33**, 1298.
- (6) TER. MEHLEN, *Rec. Trav. Chim. des Pays-Bas*, 5<sup>e</sup> série, 1931, 491.
- (7) Didier BERTRAND, *C. R. Ac. Sc.*, 1939, **208**, 2024.
- (8) MEUNIER, *Bull. Soc. Chim. Bio.*, 1936, **19**, 113.
- (9) SCHROEDER, *Z. Anorg. Chem.*, 1911, **72**, 89.
- (10) AUGER, *C. R. Ac. Sc.*, 1920, **170**, 995, et 1921, **172**, 1355.
- (11) AUGER, Mlle LA FONTAINE et CASPAR, *C. R. Ac. Sc.*, 1925, **180**, 375.
- (12) PAULAIS, *C. R. Ac. Sc.*, 1938, **205**, 783.
- (13) Didier BERTRAND, *Thèse de Doctorat de Sciences*, Paris, 1941.
- (14) Didier BERTRAND, *Bull. Soc. Chim.*, 5<sup>e</sup> série, 1939, **6**, 1676.

#### N° 15. — Sur la diffusion du vanadium dans la terre arable; par M. Didier BERTRAND.

(11.7.1941.)

La méthode de dosage du vanadium dans les végétaux décrite dans ce bulletin (séance du 11 juillet 1941) est applicable aux terres. L'analyse de 20 échantillons d'origines et de natures très diverses a donné des chiffres variant de 3,1 à 68 mg de métal par kg de sol.

La plupart des travaux qui ont été fait relatifs à la présence du vanadium dans la géosphère, se rapportent non aux terres arables, mais aux roches. D'autre part, les chiffres très élevés pour la plupart des auteurs, sont très variables. On ne trouve

dans la littérature scientifique, la recherche du vanadium que dans 87 terres. W.-O. Robinson (1), Thomas (2), Byers (3), K. Hirai (4) et Jost (5), trouvent (à l'exception de deux terres pour lesquelles il n'a pas été décelé de vanadium) des quantités de métal variant de 20 à 800 mg au Kg. Les valeurs moyennes qui dépassent 100 mg au Kg sont très importantes et hors de proportion avec ce que je trouvais dans les plantes (6); aussi ai-je voulu reprendre cette étude.

La méthode d'analyse n'avait pas été établie pour être appliquée aux terres arables, mais elle s'est montrée utilisable dans ce cas. Il fallait s'assurer qu'il n'y avait ni pertes ni gain. En analysant une terre granitique de Bretagne, j'avais trouvé 18 gamma de vanadium dans 1,165 g d'échantillon. Après addition de 15 gamma de vanadium, sous forme de métavanadate (ajouté avant toute espèce de traitement chimique) à 1,159 g, j'en ai retrouvé 33 gamma, soit les 18 déjà trouvés plus les 15 ajoutés. Il n'y avait donc pas de perte.

La seule cause de gain à envisager serait due au titane. Les terres sont en effet extrêmement riches en ce métal et l'on pouvait craindre que la technique de séparation, de ce métal, étudiée pour les plantes ne soit pas assez efficace ici. J'ai cherché à doser ce métal dans liquide dans lequel est finalement dosé le vanadium. Avec une prise d'essai de 1,159 g de la même terre de Bretagne, et en utilisant la technique de Gabriel Bertrand et Voronca (7), je n'ai pas pu déceler le titane dans cette fraction analytique. Le dosage direct dans cette terre m'avait donné 1,07 g de titane au Kg, soit 1,25 mg pour la prise d'essai utilisée. Or il y avait dans cette prise d'essai, 1,08 g de silice restée insolubilisée après attaque au carbonate. Cette silice contenait 0,640 mg de titane (Gabriel Bertrand et Voronca avaient déjà montré que la fusion alcaline est insuffisante pour enlever tout le titane de la silice). Le restant du titane, soit 0,610 mg, avait été adsorbé par les 14,8 mg de fer que contenait la prise d'essai, ceci conformément à ce que j'ai déjà dit à propos de la séparation du titane et du vanadium. Il y a lieu de rappeler, enfin, que si une partie du titane était restée dans la liqueur finale où est dosé le vanadium, il est possible de s'en apercevoir (puisque l'on se trouve en milieu acide contenant un peu d'eau oxygénée et dans des conditions particulièrement favorables pour déceler le titane) et, de fait, je ne l'ai jamais trouvé à ce moment-là, ni pour tous les dosages de terres, ni pour les très nombreux dosages de contrôle ou dans les plantes.

La méthode ne donnant ni gain, ni perte, est susceptible d'être employée pour les terres arables.

*Résultats.* — Dans les vingt échantillons analysés, j'ai trouvé de 3,1 à 68 mg de vanadium au kilogramme. Étant donné la variété d'origine et de nature de ces sols, il est permis de supposer que les sols américains et japonais sont spécialement riches en vanadium, à moins que les auteurs ayant pratiqué les analyses se soient trompés. Les concentrations en vanadium varient avec la profondeur, mais les quelques chiffres publiés à ce sujet ne montrent pa



d'écartés très grands. Les échantillons que j'ai analysés ont été prélevés à une profondeur de 20 cm. au plus et la prise d'essai a été faite après homogénéisation d'une parcelle de 1 kg environ.

*Vanadium dans les terres.*

Origine de l'échantillon	Poids sec de l'échantillon en g	Vanadium trouvé en gamma	Vanadium en mg par kg sec
Commune de Genolhac (Gard), granit désagrégé .....	0,967	3	3,1
Commune de la Puysaye (Yonne), sable d'une aspergerie .....	1,282	4,5	3,5
Fontainebleau (terre de bruyère).....	1,618	12,3	7,6
Limon du Niger (pris à Ségon) .....	0,956	13	13,6
Commune de Kerbenes (Finistère) (sur granulite) .....	1,165	18	15,4
Centre National des recherches agronomiques de Versailles (échantillon n° 2) ..	0,915	19,4	21,2
Centre National de recherches agronomiques de Versailles (échantillon n° 1) .	1,090	23,7	21,7
Commune de Grignon (parcelle sans engrais depuis 1875) .....	1,341	33,7	25
Institut Pasteur de Paris (parcelles sans engrais depuis 1900) .....	1,031	30	29,1
École d'Agriculture de Grignon .....	1,086	32	29,5
Limon du Nil (près du Caire).....	1,152	37,5	32,5
Commune d'Eu (éboulis de Turonien)...	1,287	42	32,0
Commune de Neuville (Calvados) .....	1,285	43,4	33,7
Commune de Charbuy (Yonne) (sol d'une terre forte) .....	1,241	49,5	39,8
Binnite Laaland (Danemark) .....	1,231	49,5	40,2
Commune de Martinet (Vendée) jardin potager.....	1,046	54,3	52
Commune de Martinet (Vendée) verger ..	1,119	67,5	60,4
Aquapendente (Italie), terre de la vallée .	1,138	70,1	61,8
Pantchevo (Banat) (Serbie).....	1,290	85,5	66
Commune de Martinet (Vendée) (champs)	1,127	76,8	68
Eau de mer de l'Atlantique .....	1 litre	0	< 0,001 au litre

D'autre part, l'analyse de l'eau de mer de l'Atlantique, faite sur 1 litre, ne m'a pas permis de déceler le vanadium. Étant donné qu'après addition de un gamma de ce métal à un litre de cette eau de mer, on peut retrouver le métal, on peut dire que si l'eau de l'Atlantique prélevée près des côtes de France contient du vanadium, elle en contient moins de  $1.10^{-9}$ .

BIBLIOGRAPHIE

- (1) W.-O. ROBINSON, *U. S. Depart. Agr. Bull.*, 1914, 122.
- (2) THOMAS, *Sol. Sc.*, 1923, 15, 1.
- (3) H.-G. BYERS, *Ind. and Eng. Chem. new edit.*, 1934, 12, 122.
- (4) K. HIRAI, *J. Soc. Soil Manure, Japan*, 1937, 11, 279.
- (5) JOST, *Chem. der Erde*, 1932, 7, 179.
- (6) Didier BERTRAND, *C. R., Ac. Sc.*, 1941, 212, 1170.
- (7) Gabriel BERTRAND et VORONCA, *C. R., Ac. Sc.*, 1929, 188, 1199.

## N° 16. — Action de l'acide periodique sur l'acide hexosediphosphorique; par M. Jean COURTOIS.

(16.7.41.)

L'hexosediphosphate est oxydé à la température ordinaire par trois molécules d'acide periodique en donnant deux molécules d'acide formique, une de diosephosphate et une d'acide phosphoglycolique. Nous avons vérifié l'exactitude de ce schéma d'oxydation par diverses déterminations analytiques, puis l'isolement et l'identification des composés formés. Nos résultats confirment la constitution de l'hexosediphosphate (2).

*Introduction.*

L'acide periodique à la température ordinaire rompt les liaisons carbonées des sucres et polyols Malaprade (14), P. Fleury et Lange (10). Les oses réagissent presque entièrement sous leur forme linéaire, M<sup>m</sup> Khouvine et Arragon (13); par contre, dans les hétérosides, le cycle furanique ou pyranique est stabilisé et seules les fonctions glycol- $\alpha$ -centrales sont oxydées avec formation de dialdéhydes à pont oxydique, Hérissé, P. Fleury et M<sup>lle</sup> Joly (12). Les auteurs américains ont confirmé ces faits et isolé un certain nombre de ces dialdéhydes. L'acide hexosediphosphorique ou ester de Harden et Young est l'ester fructosefuranose-1-6 diphosphorique, Young, Morgan, Morgan et Robison, Schlubach et Bartels (1). Nous avons étudié l'oxydation periodique de ce corps afin de rechercher l'influence de l'estérification par l'acide phosphorique sur la stabilité du cycle furanique et apporter accessoirement une nouvelle confirmation à sa constitution.

Nous avons employé de l'hexosediphosphate de calcium Bayer; cette poudre légère, faiblement jaunâtre, avait la composition suivante : H<sub>2</sub>O 4,4 0/0, CaO 23,1 0/0 P. total 13,56 0/0, P minéral 0,29 0/0, théorie pour un sel renfermant 4,4 0/0 de H<sub>2</sub>O, CaO 25,8 0/0, P. total 14,28 0/0.

A 5 cm<sup>3</sup> de solution M/50 de l'ester privé de calcium par la quantité théorique d'acide oxalique nous avons opposé 10 cm<sup>3</sup> d'acide periodique N/10 en présence de 2 cm<sup>3</sup> de SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> N. Après contact à 20° l'acide periodique en excès a été titré par la technique indirecte à l'anhydride arsénieux de P. Fleury et Lange (10); les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau I. L'attaque débute rapidement, se poursuit lentement, la consommation d'oxygène tend vers trois atomes.

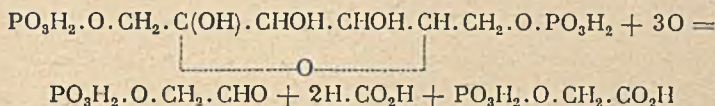
TABLEAU I

Réduction de l'acide periodique par l'hexosediphosphate à la température ordinaire.

Durée de l'oxydation (en heures) .	0,5	2,5	5,0	24,0	48,0	96,0
Atomes d'oxygène consommés par molécule d'ester.....	2,6	2,7	2,75	2,85	2,94	3,0



Un schéma d'oxydation tenant compte de ces résultats est le suivant : une molécule d'hexosediphosphate donnerait naissance à deux molécules d'acide formique, une d'acide phosphoglycolique et une de diosephosphate (ester phosphorique de l'aldéhyde glycolique).



Nous avons justifié cette équation par diverses déterminations analytiques et la séparation des trois corps formés.

#### A. — DÉTERMINATIONS ANALYTIQUES.

##### 1. Dosage des fonctions aldéhydiques libérées.

L'hexosediphosphate réduit lentement le réactif de Nessler à froid, la réduction n'est pas quantitative, par contre le diosephosphate le réduit rapidement et quantitativement P. Fleury et R. Paris (11). Nous avons dosé par la technique de P. Fleury et Lange (10) les fonctions aldéhydiques mercuro-réductrices libérées par oxydation periodique. Nos résultats sont rassemblés dans le tableau II. Il se forme environ une molécule d'aldéhyde comme le prévoyait notre schéma; cette aldéhyde n'est pas du formol : la solution obtenue ne précipite pas avec le dimédon et elle n'entrave pas cette précipitation si on ajoute du formol.

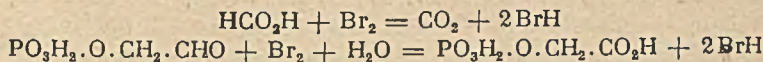
TABLEAU II.

Libération de substances mercuro-réductrices par oxydation periodique.

Durée de l'oxydation (en heures) .....	0,5	2,5	24,0	48,0
Molécules d'aldéhyde libérées par molécule d'ester.	1,02	1,1	1,1	0,99

##### 2. Dosage du bloc aldéhyde + acide formique.

Avec P. Fleury (9) nous avons décrit une technique permettant d'effectuer ce dosage; elle est basée sur l'oxydation bromée en milieu bicarbonaté. Nous avons établi que dans ces conditions l'acide phosphoglycolique n'est pas touché, l'acide formique et le diosephosphate sont oxydés :



Les produits d'oxydation periodique d'une molécule d'hexosediphosphate devraient donc réduire trois molécules de brome.

Avec une première série d'essais, la moyenne de six dosages a donné 2,77 molécules. Sur une autre prise d'essai avec 6 dosages 3 molécules.

Après action du brome la substance aldéhydique est complètement oxydée, elle ne réduit plus le réactif de Nessler, le milieu n'entrave pas l'action mercuro-réductrice du formol.

### 3. Dosage de l'acidité à la thymolphtaléine.

Malaprade (15) a montré que l'acide periodique se comporte comme un acide divalent par titrage alcalimétrique en présence de thymolphtaléine; l'acide iodique qui se forme par réduction de l'acide periodique est par contre monovalent. L'oxydation de l'hexosediphosphate devrait donc libérer trois molécules d'alcali. A 20° après 30 minutes ou 48 heures la variation d'acidité à la thymolphtaléine est nulle ou insignifiante, les trois molécules d'alcali libérées ont donc été salifiées par la formation de trois fonctions acides. Ceci correspond à notre schéma où 2 molécules d'acide formique et une d'acide phosphoglycolique prennent naissance.

#### IDENTIFICATION DES COMPOSÉS FORMÉS.

a) *Acide formique.* — Il a été titré acidimétriquement par la baryte après entraînement à la vapeur. Nous avons suivi le protocole opératoire mis au point par M<sup>me</sup> Khouvine et G. Arragon (13) qui nous l'ont obligeamment communiqué: le corps est oxydé par une solution d'acide periodique libre (\*), l'excès de cet acide et l'acide iodique sont précipités par neutralisation avec de l'eau de baryte; après centrifugation la solution, acidifiée par  $\text{SO}_4\text{H}_2$  est soumise à un entraînement par la vapeur d'eau.

Avec différentes prises d'essai d'hexosediphosphate privé de Ca par l'acide oxalique nous avons obtenu par molécule d'hexosediphosphate 2,0-2,17 et 2,26 molécules d'acides volatils. Les deux derniers chiffres ont été obtenus après un entraînement poussé; dans ces conditions, l'acide glycolique, libéré par hydrolyse sulfurique de l'acide phosphoglycolique, est partiellement entraîné. D'ailleurs, une solution d'acide glycolique, soumise à un entraînement à la vapeur dans les mêmes conditions, laisse passer de petites quantités de cet acide. Le distillat, après oxydation periodique de l'hexosediphosphate, est évaporé à sec; il donne très nettement la réaction d'Egriwe (4), caractéristique de l'acide glycolique (teinte violet permanganate par condensation avec une solution sulfurique de 2-7 dioxynaphtalène). Ce distillat donne très nettement les réactions de l'acide formique: réduction du nitrate d'argent, du chlorure mercurique avec formation de cristaux caractéristiques.

(\*) Préparé en décomposant par la quantité théorique de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  dilué le periodate de baryum.



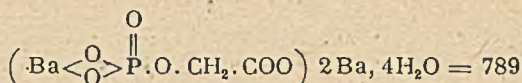
Dans ce distillat, évaporé à sec après neutralisation pour éliminer les aldéhydes entraînés, nous avons dosé l'acide formique par la technique bromométrique d'Oberhauser et Hensinger (14). Nous avons trouvé 2,0 et 2,1 molécules d'acide formique par molécule d'hexosediphosphate oxydé.

Le dosage des acides volatils formés suivi du dosage de l'acide formique distillé montre donc qu'il se forme environ 2 molécules d'acide formique par molécule d'hexosediphosphate.

b) *Esters phosphoriques.* — Il n'y a pas de libération d'acide phosphorique au cours de l'oxydation periodique à 20°, le phosphore reste donc estérifié. Nous avons identifié globalement et séparément les deux esters formés.

a) *Identification globale.* — Le brome, en milieu bicarbonaté, oxyde le diosephosphate en acide phosphoglycolique, P. Fleury et J. Courtois (9). Cette opération doit donc transformer tout le phosphore organique, après oxydation periodique de l'hexosediphosphate, en acide phosphoglycolique. Il s'en formera deux molécules, l'une provenant de l'oxydation periodique directe, l'autre du diosephosphate. Nous avons isolé cet acide phosphoglycolique en utilisant le protocole opératoire qui nous avait permis avec P. Fleury (9) de l'isoler des produits d'oxydation periodique de l' $\alpha$ -glycérophosphate.

80 cm<sup>3</sup> de solution M/10 d'hexosediphosphate privée de Ca par l'acide oxalique sont additionnés de 12 g de periodate de sodium commercial et 10 cm<sup>3</sup> de Cl H officinal. Après 48 heures de contact à 20° on dissout 50 g de bicarbonate de potassium cristallisé et on ajoute au mélange 100 cm<sup>3</sup> de brome M/3 dans BrK à 12 0/0. Un abondant dégagement gazeux apparaît par suite de la décomposition de l'acide formique. Après 1 heure, le brome est presque totalement réduit; on ajoute à nouveau 100 cm<sup>3</sup> de solution bromée; au bout de 24 heures cette affusion est renouvelée. On laisse encore 24 heures en contact, on acidifie à ClH et on élimine la majeure partie du brome par un courant d'air sous pression réduite (brome en excès et brome libéré par l'acide periodique en excès sur le bromure). L'élimination du brome n'est jamais parfaite, la solution étant très riche en bromure. On dissout 20 g d'acétate de baryum dans la solution qui est neutralisée par la soude. Il se forme un précipité identique à celui obtenu dans le cas de l' $\alpha$ -glycérophosphate, c'est un mélange d'iodate et phosphoglycolate de baryum. Une reprise par l'acide nitrique dilué permet d'éliminer l'iodate peu soluble dans ces conditions. La solution nitrique neutralisée par la soude à la phtaléine laisse cristalliser lentement le phosphoglycolate tribarytique. Il est purifié par deux autres recristallisations dans les mêmes conditions. Nous avons ainsi obtenu une première fraction de 0,99 g (rendement 16 0/0) d'un sel présentant l'aspect du phosphoglycolate tribarytique tétrahydraté que nous avons décrit avec P. Fleury (6). Il cristallise en petits globules disposés en chaînettes le long des parois du flacon et se présente au microscope en fines aiguilles allongées.



Trouvé. résidu fixe 76,68 Ba 52,49 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 18,03 Calculé 76,2 52,27 17,97

Par traitement des eaux mères nous avons isolé 1,51 g d'un sel impur même après 4 recristallisations, Ba 0/0 55,2 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0/0 16,0, le rapport élevé Ba/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 3,45 contre 2,9 dans le phosphoglycolate indique la présence d'un dérivé barytique non phosphoré. Le rapport Ba/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> du phosphoglycolate ne peut être dépassé que pour un ester de diacide alcool. Au microscope le sel impur permet d'observer à côté des fines aiguilles de phosphoglycolate des prismes plus volumineux. Les sels pur et impur hydrolysés pendant 24 heures à 100° par SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>N donnent une solution qui est neutralisée à la baryte, filtrée évaporée à sec. Les résidus donnent d'une façon extrêmement intense la réaction d'Ecgrive.

L'ester phosphorique présent après oxydation periodique puis bromée est donc l'acide phosphoglycolique; les difficultés de l'isolement sont cause du faible rendement en sel pur.

β) *Identification distincte.* — Elle est basée sur les stabilités différentes des liaisons esters des deux corps, caractères que nous avons mis en évidence avec P. Fleury (6) (7). Le diosephosphate est très fragile: SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>N à 100° l'hydrolyse presque totalement en une heure. Dans les mêmes conditions NaOH N libre environ le 1/3 de son phosphore.

Avec P. Biget (3) nous avons observé que le peroxyde d'hydrogène alcalin libre à 20° l'un des deux acides phosphoriques de l'hexosediphosphate. Dans les mêmes conditions le diosephosphate est totalement déphosphorylé. Par contre, l'acide phosphoglycolique n'est pratiquement pas déphosphorylé.

a) *Action de divers réactifs sur la liaison ester des dérivés phosphoriques formés.*

α) *Peroxyde d'hydrogène alcalin.* — Si on traite par le peroxyde d'hydrogène alcalin une solution d'hexosediphosphate, préalablement oxydée par l'acide periodique; on constate que 50 0/0 environ du phosphore organique est libéré. Cette solution se comporte donc comme un mélange équimoléculaire de diosephosphate et d'acide phosphoglycolique.

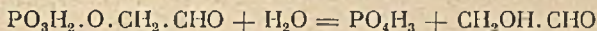
β) *Acides et alcalis.* — Dans une solution contenant les produits de l'oxydation periodique de l'hexosediphosphate 50 0/0 du phosphore organique sont libérés par chauffage d'une heure dans un milieu amené à une acidité N en SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>. Cette libération s'effectue aux dépens de l'ester déphosphorylable par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> alcaline car la somme P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> libéré par l'acide + P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> libéré par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> alcaline demeure constante au cours de l'hydrolyse. D'autre part, l'ester acidolabile possède une fonction aldéhydique; après oxydation successive par l'acide periodique puis par le brome en milieu bicarbonaté la solution ne contient plus de phosphore acido-labile.



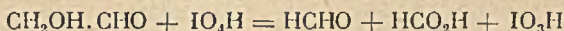
b) *Caractérisation du diosephosphate.*

Les esters phosphoriques formés ont été séparés du milieu. Après oxydation périodique de l'hexosediphosphate, l'acide périodique en excès et l'acide iodique formé sont réduits par la quantité nécessaire d'IK en milieu ClH, l'iode précipité est éliminé par filtration puis extraction au chloroforme. La solution additionnée d'acétate de baryum est neutralisée et les esters phosphoriques précipités à chaud par quatre parties d'alcool. Le sel barytique obtenu réduit à froid le réactif de Nessler mais ne réduit pas la liqueur de Fehling. Il est souillé de formiate de baryum identifié par ses réactions.

Le précipité barytique contient 12,7 0/0 de  $P_2O_5$  et 46,47 0/0 de Ba. Nous en avons étudié l'hydrolyse sulfurique et phosphatase. Avec P. Fleury (7) nous avons montré que ces deux réactifs hydrolysaient le diosephosphate.



L'aldéhyde glycolique libéré est oxydé par l'acide périodique.



Ainsi le diosephosphate libère une molécule de  $PO_4H_3$  par molécule de substance oxydable par une molécule de  $IO_4H$ . La concentration en aldéhydes du milieu évaluée par la technique mercuro-réductrice ne varie pas par hydrolyse puis oxydation périodique.

L'acide phosphoglycolique n'est pratiquement pas hydrolysé en milieu acide; la phosphatase l'hydrolyse mais l'acide glycolique libéré n'est pas oxydable par l'acide périodique.

*Hydrolyse acide.*

On triture 2 g du précipité barytique avec 100 cm<sup>3</sup> de  $SO_4H_2N$ , la solution filtrée est chauffée 1 heure à 100°. 10 cm<sup>3</sup> de solution renfermaient 1,66 cm<sup>3</sup> d'aldéhydes M/10, après hydrolyse nous en retrouvons 1,5 cm<sup>3</sup> et 1,4 cm<sup>3</sup> après hydrolyse et oxydation périodique. L'hydrolysats réduit à froid la liqueur de Fehling, propriété que possède l'aldéhyde glycolique. L'hydrolysats, oxydé par l'acide périodique, contient du formol identifié par sa combinaison avec le dimédon. Enfin ces 10 cm<sup>3</sup> de solution hydrolysée réduisent 1,6 cm<sup>3</sup> d' $IO_4H$  M/10 et contiennent 1,64 cm<sup>3</sup> de  $PO_4H_3$  M/10.

*Hydrolyse diastasique.*

Une solution à 2 0/0 du précipité barytique dans ClH dilué est privée de Ba par  $SO_4H_2$  et amenée à pH 5,6 par addition d'acétate de sodium; on lui ajoute 0 g 20 de phosphatase d'Amande douce. L'hydrolyse diastasique est très rapide; les chiffres obtenus après 24 ou 48 heures de contact à 37° sont identiques.

10 cm<sup>3</sup> de solution contenant 1,8 cm<sup>3</sup> d'aldéhydes M/10 en renferment 1,7 après action de la diastase et encore 1,7 après l'oxydation périodique subséquente qui a consommé 1,5 cm<sup>3</sup> d'IO<sub>4</sub>H M/10. L'hydrolysât réduit à froid la liqueur de Fehling, il donne en outre très nettement la réaction d'Eegriwe, ce qui indique la présence d'acide glycolique libéré.

Toutes ces déterminations analytiques concordent avec la présence du dioséphosphate dans le précipité analysé.

P. Fleury et R. Paris (11) ont montré que le dioséphosphate était déphosphorylé par la phénylhydrazine en donnant un précipité d'osazone de l'aldéhyde glycolique (dihydrazone du glyoxal). Le précipité barytique libère également de l'acide phosphorique par action de la phénylhydrazine en milieu acétique. L'osazone qui se précipite est impure; nous en avons obtenu une petite quantité qu'il a été impossible de purifier. Après action du Kaolin et du noir animal et quatre recristallisations successives dans l'alcool nous n'avons pas atteint le point de fusion de l'osazone du diose.

### c) *Isolement de l'acide phosphoglycolique.*

Cet isolement est assez délicat dans ce milieu complexe. Après divers échecs (\*) nous avons adopté le protocole opératoire suivant : 7,47 g d'hexosédiphosphate de calcium sont broyés au mortier avec une solution de 8 g d'acide oxalique dans 400 cm<sup>3</sup> d'eau distillée. Après filtration la solution est acidifiée par 10 cm<sup>3</sup> de ClH officinal, on y dissout 24 g de periodate de sodium commercial. Après 48 heures de contact à 20° nous ajoutons 150 g de chlorure de baryum dissous dans 500 cm<sup>3</sup> d'eau. La solution est alors neutralisée à l'hélianthine. Un abondant précipité de periodate et iodate de baryum apparaît. Ce précipité entraîne une partie des esters phosphoriques que nous récupérons en partie par reprise à l'eau chlorhydrique et nouvelle neutralisation à l'hélianthine. Cette opération est répétée deux fois.

On mélange les solutions obtenues et on les additionne d'1/10<sup>e</sup> de leur volume de ClH officinal. On porte une heure à 100° pour hydrolyser le dioséphosphate. La solution refroidie est neutralisée par la baryte à la phtaléine, l'acide phosphorique libéré par hydrolyse du dioséphosphate précipite, il retient une forte proportion du phosphoglycolate partiellement récupéré par reprise acide du précipité et neutralisation; cette reprise est répétée 2 fois.

Les liqueurs obtenues sont réunies, concentrées sous vide et soumises à des recristallisations fractionnées. Les fractions de tête ont fourni après 4 recristallisations 0 g 512 (rendement 8 0/0) d'un sel ayant au microscope l'aspect des cristaux de phosphogly-

(\*) Après réduction des dérivés oxygénés de l'iode par IH puis élimination de I, la solution neutralisée et additionnée d'acétate de baryum fournit un ppté, soumis à 4 recristallisations, c'est du phosphoglycolate, impur P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0/0 14.1 Ba 0/0 54,92.



colate de baryum. Ce sel, hydrolysé par  $\text{SO}_4\text{H}_2\text{N}$  pendant 24 heures à  $100^\circ$ , donne une solution qui est neutralisée à la baryte, filtrée, évaporée; le résidu donne très nettement la réaction d'Eegriwe. La constitution de ce corps correspond à celle du phosphoglycolate à 4  $\text{H}_2\text{O}$  résidu fixe 0/0, 75,73, Ba 0/0 51,42,  $\text{P}_2\text{O}_5$  0/0 17,3.

Le médiocre rendement en produit pur résulte des difficultés de l'isolement, les précipités de periodate, iodate et phosphate de baryum tendant à fixer le phosphoglycolate. Nous pouvons cependant identifier avec certitude l'acide phosphoglycolique dans les produits de l'oxydation periodique de l'hexosediphosphate.

Nous avons complété ces essais par l'étude de l'oxydation periodique à  $0^\circ$  et  $100^\circ$  en vue d'étudier l'influence de la température sur la marche de la réaction.

*Oxydation periodique à  $0^\circ$ .* — M<sup>me</sup> Khouvine et Arragon (13) ont montré que l'oxydation du fructose était complexe; ils ont ainsi confirmé les résultats de P. Fleury et Lange (10). Le fructose réagit presque entièrement sous sa forme linéaire et faiblement sous sa forme pyranique.

Un abaissement de température ralentit considérablement la vitesse de l'oxydation periodique. Nous avons comparé les vitesses d'oxydation à  $0^\circ$  du fructose et de son ester diphosphorique. On mélange 10  $\text{cm}^3$  de solution M/50 d'hexosediphosphate ou 5  $\text{cm}^3$  de fructose M/50 à 2  $\text{cm}^3$  de  $\text{SO}_4\text{H}_2\text{N}$  et 15  $\text{cm}^3$  d'acide periodique N/10. Après un temps de contact nul ou variable nous ajoutons 2  $\text{cm}^3$  de soude N, 20  $\text{cm}^3$  d'anhydride arsénieux N/10 et 2  $\text{cm}^3$  d'iodure de potassium à 20 0/0. Après une demi-heure de contact nous titrons iodométriquement l'excès d' $\text{As}_2\text{O}_3$ .

Nous précisons ces conditions expérimentales classiques car elles fixent la valeur de l'essai dit : à durée de contact nulle, où les réactifs sont ajoutés successivement; l'acide periodique continue en effet de réagir au cours de la neutralisation puis de sa réduction par l'anhydride arsénieux, une forte oxydation periodique se manifestant déjà dans ces conditions.

TABLEAU III.

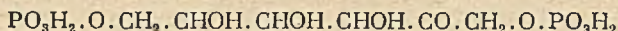
Oxydations periodiques du fructose et de l'hexosediphosphate-  
à  $0^\circ$ .

Durée de contact avec la solution d'acide periodique.	nulle	10 sec.	30 sec.	1 min.	5 min.	10 min.	20 min.	40 min.	24 heures
Atomes d'oxygène consommés par une molécule de fructose.....	1,55	1,85		1,95	2,8	3,4	3,7	3,85	3,97
Atomes d'oxygène consommés par une molécule d'hexosediphosphate.....	2,35	2,72	2,6			2,47	2,51	2,51	2,78
Molécules d'aldéhyde libérées par oxydation de l'hexosediphosphate.....	1,06	1,03	1,0			1,09	1,06		1,15

Les réactifs ont été préalablement refroidis dans la glace où nous conservons le flacon les contenant après mélange.

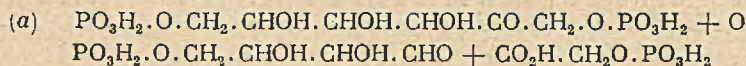
Dans le cas de l'hexosediphosphate nous avons également déterminé le pouvoir mercurio-réducteur après oxydation periodique. Nos résultats sont réunis dans le tableau III.

Les deux oxydations paraissent suivre des marches différentes, celle du fructose est relativement progressive; par contre celle de l'hexosediphosphate débute d'une façon explosive : 2,35 atomes d'oxygène sur 3 au maximum sont fixés pendant le temps très court où l'on ajoute l'anhydride arsénieux, une partie de l'acide periodique semble ensuite être dissimulée après 10 et 30 secondes de contact. P. Fleury et ses élèves ont d'ailleurs signalé de semblables dissimulations avec d'autres corps oxydables par l'acide periodique. Aux erreurs d'expérience près, la concentration en aldéhydes ne varie pas en fonction du temps de contact. Il n'apparaît qu'une molécule d'aldéhyde au cours de l'oxydation progressive d'une molécule d'hexosediphosphate. Malaprade (15) a montré que l'oxydation periodique débutait à l'extrémité des chaînes carbonées. On pourrait être ainsi amené à supposer que l'hexosediphosphate réagit sous sa forme linéaire :



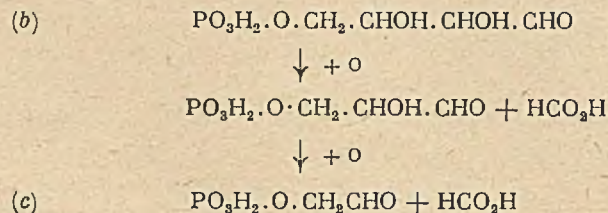
En adoptant le schéma proposé par Malaprade on pourrait envisager ainsi l'oxydation de l'hexosediphosphate :

L'acide periodique attaquerait l'hexosediphosphate sous sa forme linéaire par l'extrémité au voisinage de la fonction cétonique, la fonction alcool secondaire voisine étant oxydée il y a libération d'acide phosphoglycolique et formation d'un ester phosphorique à fonction aldéhydique.



La fonction aldéhydique formée constituerait le point d'attaque par l'acide periodique avec libération d'acide formique et formation d'un nouvel ester aldéhydique possédant un atome de carbone de moins.

Cette opération se répétant avec une troisième molécule d'acide periodique libère une nouvelle molécule d'acide formique et donne un nouvel ester aldéhydique, le diosephosphate qui, lui, n'est plus oxydable par l'acide periodique.





La somme de a, b, c correspond aux termes finaux de l'oxydation periodique de l'hexosediphosphate. Au cours de ces réactions il n'y a toujours qu'une fonction aldéhydique libre, ce qui concorde avec les données expérimentales. Si on envisage par contre une oxydation, débutant par l'extrémité de la chaîne opposée à celle portant la fonction cétonique, il y aurait libération de diosephosphate et formation d'un ester céto-aldéhydique ramené par oxydation en acide phosphoglycolique. Au cours de ces étapes intermédiaires il y aurait ainsi apparition d'au moins deux fonctions mercuro-réductrices.

Il en est de même si on envisage une rupture portant sur les hydroxyles du cycle furanique; cette oxydation, analogue à celle des hétérosides donnerait naissance à un dialdéhyde (12).

TABLEAU IV.

## Oxydation periodique de l'hexosediphosphate à 100°.

Durée de la réaction (en minutes)	cm <sup>3</sup> d'acide periodique M/10 réduits	cm <sup>3</sup> d'aldéhyde M/10 libérées	cm <sup>3</sup> de PO <sub>4</sub> H <sub>3</sub> M/10 libérés	cm. de PO <sub>4</sub> H <sub>3</sub> M/10 libérables par H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> alcaline du phosphore organiq.
0	0,0	0,0	0,0	1,0
30	3,2	0,75	0,71	
60	4,15	0,37	0,79	0,2
120	5,8	traces	0,97	0,04

*Oxydation periodique à 100°.* — Nous avons mélangé 1 cm<sup>3</sup> d'hexosediphosphate M/10, 15 cm<sup>3</sup> d'acide periodique M/10 et 6 cm<sup>3</sup> de SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> 2,2 N. La solution est placée dans un ballon à col rodé surmonté d'un réfrigérant; le ballon est plongé dans un bain-marie bouillant.

Nos résultats sont groupés dans le tableau IV. 1 cm<sup>3</sup> d'hexosediphosphate devrait réduire 4 cm<sup>3</sup> d'acide periodique M/10: 3 pour réaliser l'oxydation qui se produit à 20° et un quatrième pour oxyder le diose libéré par hydrolyse acide du diosephosphate. Nous observons une réduction plus importante de l'acide periodique: des réactions accessoires viennent se surajouter, comme en témoigne la destruction des aldéhydes, car le pouvoir mercuro-réducteur diminue puis disparaît. Ces réactions accessoires doivent être attribuées à des impuretés, car le formol qui devrait prendre naissance est assez résistant à l'oxydation periodique, P. Fleury et M<sup>lle</sup> Boisson (5). L'acide iodique qui se forme semble intervenir comme oxydant, car on observe la mise en liberté d'iode.

Le phosphore minéral libéré l'est aux dépens du corps déphosphorylable par l'eau oxygénée alcaline, le diosephosphate très vraisemblablement.

La moitié du phosphore total de l'hexosediphosphate est ainsi libérée par le mélange sulfo-periodique à chaud, le reste du phosphore restant vraisemblablement engagé sous forme d'acide phosphoglycolique. Le mélange sulfo-periodique dans les mêmes conditions libère en deux heures tout le phosphore des  $\alpha$  et  $\beta$ -glycérophosphates Fleury et Courtois (8). Il semble possible de se baser

sur ces résultats pour les appliquer au dosage d'un mélange d'hexosediphosphate et glycérophosphates.

Nous remercions MM. les Professeurs H. Hérissé et P. Fleury pour l'intérêt qu'ils ont porté à nos recherches.

## BIBLIOGRAPHIE.

- (1) J. COURTOIS, Les esters phosphoriques des oses et holosides, *Revue Bull. Soc. Chim. Biol.*, **23**, 133, 1941 et *Annales des Fermentations*, 1941, **6**, 1.
- (2) J. COURTOIS, *C. R. Ac. Sc.*, 1941, **212**, 1172.
- (3) J. COURTOIS et P. BIGET, *C. R. Ac. Sc.*, 1941, **213**, 192.
- (4) E. EEGRIWE, *Z. anal. Chem.*, 1932, **89**, 121.
- (5) P. FLEURY et M<sup>lle</sup> R. BOISSON, *J. Pharm. Chim.*, 1940, **30**, 145.
- (6) P. FLEURY et J. COURTOIS, *Bull. Soc. Chim. France*, 1941, **8**, 69.
- (7) P. FLEURY et J. COURTOIS, *Ibid.*, p. 75.
- (8) P. FLEURY et J. COURTOIS, *Ibid.*, p. 397.
- (9) P. FLEURY et J. COURTOIS, *Ann. chim. anal.*, 1941, **23**, 117.
- (10) P. FLEURY et J. LANGE, *J. Pharm. Chim.*, 1933, **17**, 107, 196, 313, 409.
- (11) P. FLEURY et R. PARIS, *J. Pharm. Chim.*, 1933, **18**, 470.
- (12) H. HÉRISSEY, P. FLEURY et M<sup>lle</sup> M. JOLY, *J. Pharm. Chim.*, 1934, **20**, 149.
- (13) M<sup>me</sup> Y. KHOUVINE et G. ARRAGON, *C. R.*, 1941, **212**, 167.
- (14) L. MALAPRADE, *Bull. Soc. Chim. France*, 1926, **39**, 325; 1928, **43**, 683.
- (15) L. MALAPRADE, *Ibid.*, 1934, **1**, 479 et 833.
- (16) F. OBERHAUSER et W. HENSINGER, *Z. anorg. chem.*, 1927, **160**, 366.

N° 17. — Sur deux arséniures de vanadium;  
par André MORETTE.

(26.7.41.)

Par l'action directe de l'arsenic sur le vanadium, en tubes scellés sous vide, à 700°-800°, ou par l'action des vapeurs d'arsenic sur le dichlorure ou le diiodure de vanadium, l'arséniure de vanadium AsV a été obtenu.

Celui-ci, au-dessus de 1.000°, se dissocie et conduit à l'arséniure AsV<sub>2</sub>.

Étude de quelques propriétés de ces deux corps.

Nous nous sommes proposé de rechercher quels sont les composés binaires que forme le vanadium avec ses voisins du tableau périodique. Nous avons déjà obtenu antérieurement le nitrure NV et le phosphore PV soit à partir du métal (1), soit à partir du diiodure de vanadium (2). Nous rapporterons ci-après l'étude que nous avons faite touchant le système arsenic-vanadium, sur lequel n'existe encore, à notre connaissance, aucune donnée.

Tout d'abord, nous indiquerons les modes de dosage utilisés.

Les produits provenant de nos expériences étaient solubilisés par attaque au moyen de l'acide azotique, à froid puis au bain-marie, toutes précautions étant prises pour que de l'arsenic ne



puisse s'échapper par volatilisation; la liqueur azotique était ensuite évaporée à sec et le résidu était repris par l'acide sulfurique; la solution sulfurique était soumise à l'action d'un courant de gaz sulfureux, puis, après réduction, l'arsenic était séparé par précipitation au moyen de l'hydrogène sulfuré.

L'arsenic était dosé à partir du précipité de sulfure soit à l'état de pyroarséniate de magnésium, soit par titrage à l'azotate d'uranyle.

Le vanadium était déterminé d'autre part, par manganimétrie après réduction en vanadium tétravalent par le gaz sulfureux.

Les résultats analytiques ainsi obtenus ont été souvent vérifiés par simple évaporation de la liqueur provenant de l'attaque de la substance par l'acide azotique et oxydation à fond du résidu de l'évaporation de celle-ci, puis dessiccation; l'arsenic et le vanadium sont ainsi transformés globalement en anhydrides arséniqué et vanadique.

Enfin, en ce qui concerne les culots aluminothermiques, l'aluminium a été pesé à l'état d'alumine. Après séparation de l'arsenic, la liqueur était évaporée à sec, le résidu oxydé à fond par l'acide azotique, puis traité par l'ammoniaque pour précipiter l'alumine et solubiliser l'anhydride vanadique en métavanadate d'ammonium, ce traitement étant renouvelé pour aboutir à une élimination totale du vanadium.

Notre travail a porté sur les méthodes susceptibles de fournir un composé défini de l'arsenic et du vanadium. Certaines n'ont abouti à aucun résultat satisfaisant, nous les mentionnerons en premier lieu; puis nous décrirons les opérations qui ont conduit à l'obtention d'arséniures de vanadium et à la détermination de quelques-unes de leurs propriétés.

#### *Action de l'hydrogène arsénié sur une solution.*

Un courant d'hydrogène arsénié passant soit dans une solution aqueuse de trichlorure de vanadium, soit dans une solution sulfurique ou acétique de l'ion vanadium tétravalent, soit dans une solution de sulfate de vanadyde exactement neutralisée par le carbonate de baryum, dans tous les cas ne donne lieu qu'à la formation d'un précipité constitué exclusivement par de l'arsenic.

Ces solutions placées dans des tubes fermés, au contact de l'hydrogène arsénié, abandonnent peu à peu le même précipité; la formation de celui-ci est accélérée si le gaz renferme de l'oxygène et sous l'influence de la lumière, mais il reste toujours exempt de vanadium.

#### *Essais aluminothermiques.*

Nous inspirant des essais de préparation de composés binaires par aluminothermie de Colani et de Matignon et Trannoy (3), nous avons recherché si cette méthode pouvait conduire à un corps défini dans le cas du vanadium et de l'arsenic.

Un mélange de 5,5 p. d'anhydride vanadique, 4 p. d'anhydride

arsénieux, 4 p. d'arsenic et 3,7 p. d'aluminium a été traité dans une première opération (a); dans une seconde expérience (b), c'est de l'arséniate vanadique anhydre (\*) additionné d'aluminium en proportions stoechiométriques, qui a été soumis à la réduction. Dans les deux cas, nous sommes tombés en présence, finalement, d'une scorie surmontant un culot dense à cassure grenue, d'aspect métallique; l'analyse chimique de ce dernier nous a montré qu'il s'agit là d'une substance hétérogène comme un examen métallographique a permis de le vérifier. Voici les résultats trouvés :

	Arsenic	Vanadium	Alumine
Essai (a).....	45,3	43,3	11,1
Essai (b).....	32,0	47,3	20,1

Le procédé aluminothermique conduit donc à un culot fondu renfermant de l'alumine et d'où nous n'avons pu extraire de combinaison définie d'arsenic et de vanadium.

#### *Action du trichlorure d'arsenic sur le vanadium métallique.*

Le trichlorure d'arsenic a été préalablement rectifié,  $E_b = 132^\circ$ .

Quant au vanadium utilisé, c'est le métal pulvérisé provenant de la réduction du trichlorure de vanadium par le magnésium (1). Un tube de quartz était en communication d'une part avec un ballon renfermant le trichlorure d'arsenic, maintenu à une température suffisante pour le volatiliser et, d'autre part, avec un second ballon, réfrigéré, puis avec une trompe à mercure. Dans le tube, se trouvait une nacelle de quartz contenant le vanadium; le vide établi, celle-ci était chauffée au moyen d'un four électrique à résistance; les vapeurs de chlorure d'arsenic émises dans le premier ballon allaient se condenser dans l'autre après être passées au contact du vanadium.

Dans une opération ayant duré 4 heures à  $600^\circ$ , il s'est formé un abondant dépôt d'arsenic sur les parois du tube et la plus grande partie du métal employé, soit 80 0/0, a été transformé en dichlorure de vanadium. Après élimination de celui-ci par traitement à l'eau du produit de la réaction, il est resté une substance

(\*) Dans les traités classiques, une certaine confusion subsiste sur la nature de l'arséniate vanadique. Le dernier mémoire en date sur la question, celui de Friedheim et Schmitz-Dumont (4), décrit l'arséniate  $As_2O_5, V_2O_5, 10OH_2$ . C'est en effet celui que l'on obtient avec facilité dans les conditions suivantes. On ajoute une partie d'anhydride vanadique et trois parties d'acide arsénique cristallisé à 100 parties d'eau bouillante additionnée de 10 0/0 d'acide azotique; après concentration au bain-marie, il se forme par refroidissement des cristaux jaune citron, peu solubles dans l'eau et possédant la composition ci-dessus. Ceux-ci perdent leurs dix molécules d'eau par chauffage à l'étuve à  $230^\circ-240^\circ$ , après un temps suffisamment long; l'arséniate vanadique anhydre se présente en cristaux micacés jaune citron également, ayant sous le microscope la forme de lamelles transparentes carrées.



pulvérulente gris noir, légèrement oxydée et renfermant le reste du vanadium mis en œuvre avec 1 0/0 d'arsenic seulement.

Deux autres expériences faites à des températures différentes et d'une durée plus longue ont fourni un résultat analogue: transformation presque complète du vanadium en dichlorure.

#### ARSENIURE DE VANADIUM AsV.

##### *Action de l'hydrogène arsénié ou de l'arsenic sur le dichlorure ou le diiodure de vanadium.*

Le dichlorure de vanadium  $Cl_2V$  utilisé provenait de la réduction par l'hydrogène du trichlorure  $Cl_3V$  et ce dernier de la dissociation thermique du tétrachlorure, préparé lui-même par l'action du chlore sur du vanadium carburé. Le diiodure  $I_2V$  était obtenu par l'action de l'iode sur le vanadium pulvérulent dans des tubes scellés sous vide (2).

Un tube de quartz était parcouru par un courant d'hydrogène arsénié ou par un courant d'hydrogène entraînant des vapeurs d'arsenic par passage sur une nacelle contenant ce métalloïde, placée dans le tube même et chauffée indépendamment à une température convenable. Dans le tube était disposée une nacelle de quartz contenant le dichlorure ou le diiodure de vanadium et chauffée à une température donnée. Après ce traitement, le produit de transformation de l'halogénure était maintenu, sans changement de la température, dans un courant d'hydrogène pur jusqu'à ce qu'on n'observât plus de condensation d'arsenic. Voici les résultats analytiques correspondant à trois expériences.

Conditions expérimentales	Arsenic	Vanadium
Dichlorure, 8 heures, 600°.....	60,3 0/0	39,7 0/0 .
— 3 — 1.000°.....	58,0	42,0
Diiodure, 4 — 575°.....	59,3	40,7
Théorie pour AsV.....	59,49	40,51

Par cette méthode, on obtient donc un arsénure de vanadium répondant à la formule AsV.

##### *Action directe de l'arsenic sur le vanadium.*

L'arsenic a été purifié par trois sublimations successives dans un courant d'hydrogène pur.

Dans la première série d'essais qui vont être décrits, le vanadium utilisé provenait de l'action du calcium sur l'anhydride vanadique (1). Dans les opérations ultérieures, nous avons employé, comme dans les expériences mentionnées précédemment, le métal pulvérulent préparé par réduction du trichlorure de vanadium au moyen du magnésium: le mélange d'halogénure et de limaille de magnésium est chauffé à 750° dans un creuset de fer fermé; après réaction, le produit formé est lavé à l'eau acidulée, des-

séché, puis, enfin, chauffé à 800° dans le vide pour le priver de l'hydrogène qu'il renferme (5).

Ayant soumis à l'action de la chaleur, en présence d'arsenic, dans des tubes de quartz scellés sous vide, des fragments de vanadium sur lesquels étaient pratiquées des surfaces polies, nous avons observé que vers 375°, il se fait une attaque nettement visible au microscope.

Des mélanges de vanadium pulvérulent et d'arsenic en excès ont été alors chauffés à diverses températures, de la même façon, dans des tubes de quartz scellés sous vide; après un temps déterminé, l'arsenic non entré en combinaison était distillé vers l'extrémité du tube opposée à celle où était rassemblé le produit fixe; ce dernier était ensuite analysé.

Les résultats montrent qu'entre 600° et 1000°, après un temps suffisamment long, on obtient un corps de composition constante :

Conditions expérimentales		Arsenic	Vanadium
18 heures à	420° et distillation de As à 700°.....	52,6 0/0	46,5 0/0
72 —	580°.....	58,3	41,3
72 —	710°.....	58,4	41,6
72 —	800°.....	58,5	40,8
72 —	920°.....	58,2	41,7
72 —	1.000°.....	57,6	42,1
15 —	800° et distillation de As à 1.050°.....	57,1	42,9
Théorie pour AsV.....		59,49	40,51

Ainsi, par cette méthode, dans les limites de température indiquées, on obtient encore un arséniure de vanadium dont la composition répond à la formule AsV.

#### *Propriétés de l'arséniure AsV.*

L'arséniure de vanadium AsV provenant de l'un des procédés décrits ci-dessus est une poudre gris ardoise.

Sa densité est :

$$D_4^{25} = 6,28 \pm 0,01$$

Il est paramagnétique; sa susceptibilité massique, mesurée par comparaison avec celle de l'eau ( $\chi = -0,72 \cdot 10^{-6}$ ) à la balance de Curie et Chéneveau, est, à la température ordinaire :

$$\chi = + 1,55 \cdot 10^{-6} \pm 0,05 \cdot 10^{-6}$$

L'arséniure AsV, par chauffage dans le vide, se dissocie au-dessus de 1000° C en donnant un second arséniure de formule AsV<sub>2</sub>.

Chauffé dans l'air ou dans l'oxygène, il brûle avec incandescence; de l'anhydride arsénieux et, quand on élève la température rapidement, de l'arsenic se subliment et le résidu gris marron est constitué par un mélange de produits d'oxydation de l'arsenic et du vanadium.

Le chlore réagit sur ce même arséniure en fournissant un mélange



de trichlorure d'arsenic et de tétrachlorure de vanadium qui distille.

L'arséniure de vanadium reste pratiquement inaltéré au contact de l'eau froide après 7 jours et au contact de l'eau bouillante après 6 heures.

L'acide chlorhydrique, concentré ou dilué, à froid ou à l'ébullition, ne l'attaque pas non plus sensiblement.

L'acide sulfurique concentré chaud est réduit avec production d'anhydride sulfureux.

L'acide azotique, concentré ou dilué, solubilise complètement l'arséniure de vanadium à la température du bain-marie. Après évaporation de la solution et dessiccation complète à 230°-240°, la détermination du résidu donne les résultats gravimétriques suivants par rapport à l'arséniure initial :

Essai I.....	163,9 0/0
Essai II.....	164,1
Théorie pour $2AsV + 5 O_2 = As_2O_5, V_2O_5$ .....	163,5

Le produit de cette réaction, jaune citron, se présentant sous le microscope en lamelles carrées, est donc l'arséniure vanadique anhydre  $As_2O_5, V_2O_5$ .

#### ARSÉNIURE DE VANADIUM $AsV_2$ .

##### *Dissociation de l'arséniure $AsV_2$ .*

Chauffé dans le vide, au-dessus de 1000°, l'arséniure préparé dans les conditions décrites précédemment, se dissocie et perd de l'arsenic. On obtient un nouveau corps fondant à une température fixe de 1345° C. L'analyse du culot provenant de plusieurs essais montre qu'il s'agit là d'une substance possédant une composition constante :

	Arsenic	Vanadium
Culot fondu à 1.345°.....	43,0	57,9
Autre opération à 1.450°.....	41,6	58,3
Théorie pour $AsV_2$ .....	42,4	57,6

On a donc là un second arséniure dont la formule est d'ailleurs analogue à celle du phosphure  $PV_2$  signalé par Chêne (6).

##### *Propriétés de l'arséniure $AsV_2$ .*

L'arséniure de vanadium  $AsV_2$  fondu, résultant des opérations ci-dessus est une masse d'aspect métallique, à cassure cristalline gris argent. Un fragment présentant une surface polie se montre sous le microscope métallographique, comme réfléchissant bien la lumière et homogène; par attaque au moyen de l'acide azotique dilué, aucun composé différencié n'y révèle son existence.

Par pulvérisation au mortier d'agate, on obtient une poudre dense gris noir.

L'arséniure de vanadium  $AsV_3$  a pour densité :

$$D_4^{20} = 6,39 \pm 0,01$$

Sa susceptibilité magnétique massique, à la température ordinaire, est :

$$\chi = + 2,34 \cdot 10^{-6} \pm 0,05 \cdot 10^{-6}$$

Comme nous l'avons vu, son point de fusion, déterminé au four à vide Chaudron-Culmann et au moyen du pyromètre de Ribaud, est :

$$F = 1345^\circ C \pm 5^\circ$$

Il possède vis-à-vis de l'oxygène, du chlore, des acides minéraux, des propriétés semblables à celles de l'arséniure  $AsV$ . Par attaque au moyen de l'acide azotique, il est transformé quantitativement en un mélange d'arséniure vanadique jaune et d'anhydride vanadique rouge orange.

#### BIBLIOGRAPHIE.

- (1) A. MORETTE, Thèse Doct. ès Sc., Paris, 1937.
- (2) A. MORETTE, *C. R.*, 1938, 207, 1218.
- (3) COLANI, *C. R.*, 1905, 141, 33; MATIGNON et TRANNOY, *C. R.*, 1905, 141, 190.
- (4) FRIEDHEIM et SCHMITZ-DUMONT, *Ber.*, 1890, 23, 2600.
- (5) A. MORETTE, *C. R.*, 1935, 200, 1110.
- (6) CHÈNE, *C. R.*, 1939, 208, 1144.

Faculté de Pharmacie de Paris,  
Laboratoire de M. le Professeur Lebeau.

N° 18. — A propos de la vétyvérone;  
par S. SABETAY et L. TRABAUD.

(3.8.41.)

Dans un mémoire reçu par la rédaction du *Bulletin de la Soc. chim. de France*, le 27 janvier 1939 et intitulé *Sur les cétones de l'essence de vétyver* (1), nous avons montré que les dérivés carbonylés du vétyver consistent principalement en une cétone sesquiterpénique  $C_{15}H_{22}O$ , la vétyvérone, que nous avons isolée au moyen du réactif de Girard et Sañdulesco et que nous avons purifiée par l'intermédiaire de sa semicarbazone. Cette cétone, d'importance primordiale pour l'odeur de l'essence de vétyver, donnait la réaction colorée de Sabetay au brome chloroformique, ce qui la rattachait aux structures azulénogéniques. Dans un mémoire précédent, lors de travaux d'analyse, par oximation, de dérivés carbonylés, l'un de nous (2) montrait que l'essence de

(1) S. SABETAY et L. TRABAUD, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (5), 1939, 6, 740.

(2) S. SABETAY, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (5), 1938, 5, 1419.



vétiver Bourbon contenait environ 12,5 0/0 de cétone, calculée en vétyvèrene.

Dans une série de mémoires posthumes d'Al. St. Pfau et collaborateurs, publiés par les soins des chimistes de la Maison Givaudan de Genève, ces auteurs apportent une contribution importante à la connaissance de cette cétone sesquiterpénique, qu'ils ont isolée également au moyen du réactif de Girard et Sandulesco. Bien que prévenus (3) de notre travail, alors en cours d'impression, ces auteurs ne font aucune mention de notre priorité. Le premier mémoire des chimistes genevois publie le texte d'un pli cacheté, ouvert le 30 mars 1939 après avoir été déposé le 9 mars 1939. Il a paru dans *Helvetica* (4) du 2 mai 1939. Le second, du 17 mai 1940 (5) et le troisième du 29 novembre 1940 (6) ont paru dans le même périodique. Enfin le brevet français de la Maison Givaudan et Co (7), qui revendique la séparation au moyen de sa semicarbazone d'une cétone sesquiterpénique  $C_{15}H_{22}O$  à partir de l'essence de vétiver, est du 2 mars 1939.

Tout en rendant hommage aux très beaux travaux d'Al. St. Pfau et de ses collaborateurs, nous revendiquons une priorité qui n'est que trop évidente: celle d'avoir isolé les premiers la vétyvèrene à l'état pur, d'avoir établi sa formule brute et d'avoir reconnu son importance pour le bouquet du vétiver. Nous regrettons que les chimistes de la Maison Givaudan n'aient pas tenu à se soumettre aux règles d'objectivité scientifique, car il n'y a pas de science possible sans le respect scrupuleux de la vérité.

Par ordre chronologique, et ceci parce que les chimistes genevois passent trop légèrement sur les questions de priorité, voici tous les travaux ayant trait à la vétyvèrene:

En 1902, Fr. Fritzsche et Co. (8), dans un brevet allemand, isolent à partir de l'essence de vétiver une cétone optiquement inactive (mélange de plusieurs isomères) de formule  $C_{13}H_{22}O$ ; en dépit de quelques erreurs, il ne fait pas de doute que cette cétone soit identique à la vétyvèrene. En même temps que nous, mais indépendamment de nous, M<sup>lle</sup> D. Sontag (9) isole au moyen du

(3) Lors d'un voyage de M. Y. R. Naves à Paris, en mars 1939, nous avons prévenu celui-ci que notre mémoire était en cours d'impression. M. Naves nous a fait part des travaux de Pfau et collaborateurs, déposés comme pli cacheté à la Société Chimique Suisse. Il était convenu qu'on attendrait la parution de notre mémoire avant d'ouvrir le pli cacheté. Cependant il a été passé outre, ce qui explique pourquoi le premier mémoire de Pfau et collaborateurs a paru quelques jours avant notre mémoire au Bulletin, l'*Helvetica* imprimant, à cette époque, les mémoires plus rapidement que le *Bulletin*.

(4) Al. St. PFAU † et Pl. A. PLATTNER (mémoire rédigé par Y.-R. Naves), *Helv. Chim. Acta*, 1939, 22, 640.

(5) Al. St. PFAU † et Pl. A. PLATTNER, *Helv. Chim. Acta*, 1940, 23, 768.

(6) Y.-R. NAVES et E. PEROTTET, *Helv. Chim. Acta*, 1941, 24, 3.

(7) L. GIVAUDAN & Co., Br. fr. 856.510, dem. le 2.3.1939, acc. le 17.6.1940. (C. 1941, 1, 291).

(8) F. FRITZSCHE et Co., Br. all. 142.415 du 2 février 1902.

(9) M<sup>lle</sup> D. SONTAG, *Rev. des Marques et Parf. de France*, 1939, 17, 6, numéro de janvier.

réactif de Girard et Sandulesco à partir de l'essence de cade, une cétone  $E_3 = 134-137^\circ$ ,  $d^{18} = 0,992$   $n_D^{20} = 1,5239$ , nitro-phénylhydrazone, F.  $85^\circ$ . « Cette cétone, non identifiée, serait semblable à l'une de celles que nous avons isolées de l'essence de vétyver et dont elle a l'odeur (pas de dépression par fusion mélangée) ». En 1939, S. Sabetay et L. Trabaud (*loc. cit.*) déterminent la formule  $C_{15}H_{22}O$  de la vétyvérone; ensuite suivent les mémoires de Pfau et collaborateurs.

Signalons, pour terminer, que pour la même cétone on emploie les trois noms vétyrone, vétyvérone, et vétivone, ce qui pourrait donner lieu à des confusions.

**N° 19. — Formation et évolution de suspensions de quelques résines en présence de diverses additions salines; par M. Augustin BOUTARIC et Mme Suzanne ANGLADE-THÉVENET.**

(2.8.41.)

Loiseleur et Schmitz ont montré qu'en introduisant dans une solution alcoolique de gomme gutte une faible quantité d'une substance tensioactive (oléate de sodium, palmitate de potassium), on obtient par dilution dans l'eau de la solution alcoolique une suspension de résine dont les granules sont de dimensions plus faibles qu'en l'absence de substances tensioactives. Reprenant des recherches analogues, les auteurs ont étudié comment varie la densité optique de suspensions de diverses résines (gomme gutte, résine, mastic, colophane, benjoin) lorsqu'on introduit dans la solution alcoolique servant à préparer les suspensions des substances tensioactives très diverses. Ils ont également envisagé ce qui se produit lorsqu'on introduit les substances non dans la solution alcoolique de résine, mais dans l'eau servant de diluant à la solution alcoolique ou dans la suspension elle-même. Ils ont constaté qu'on pouvait observer une diminution de la densité optique par la mise en œuvre de substances sans action sur la tension superficielle (OHNa, sels à anion polyvalent), tandis que beaucoup de substances tensioactives n'exercent aucune influence. Ces deux groupes de constatations conduisent à douter que le phénomène observé par Loiseleur et Schmitz soit uniquement attribuable à une influence de la tension superficielle. Enfin, ils ont observé que les diverses additions qui diminuent la valeur initiale de la densité optique exercent une influence accélératrice sur l'évolution des suspensions qui se traduit par un accroissement progressif de la densité optique en fonction du temps. Il est intéressant de signaler à cet égard la grande stabilité des suspensions de benjoin.

**OBJET DES RECHERCHES.**

Loiseleur et Schmitz (1) ont indiqué le principe d'une méthode permettant d'obtenir des particules colloïdales possédant un

(1) LOISELEUR et SCHMITZ, *C. R. Soc. Biologie*, 1939. 132, 435.



diamètre imposé. Dans le cas d'une suspension de gomme gutte obtenue par dilution dans l'eau d'une solution alcoolique de cette gomme, elle consiste à introduire dans la solution alcoolique une faible quantité d'une substance tensioactive (oléate de sodium, palmitate de potassium) dont le rôle serait de modifier l'énergie superficielle intervenant dans la formation du sphérule de gomme gutte. En mesurant l'intensité de la lumière diffusée par la suspension, les auteurs ont reconnu que la présence d'oléate et de palmitate sous des concentrations croissantes se traduit par une diminution progressive de l'intensité de la lumière diffusée indiquant une diminution concomittante du rayon des sphérules.

Étant donné que l'étude de la lumière diffusée ne renseigne qu'assez imparfaitement sur les dimensions des particules en suspension, ainsi que l'un de nous l'a montré (2), il nous a paru intéressant de reprendre les recherches de Loiseleur et Schmitz en portant notre attention sur la densité optique de la suspension et en faisant varier la nature des substances tensioactives introduites dans la solution alcoolique de gomme gutte. Nous nous sommes également demandé si au lieu d'introduire ces substances dans la solution alcoolique, il ne serait pas possible de les introduire dans l'eau servant de diluant à la solution alcoolique ou encore dans la suspension elle-même. Enfin, nous avons recherché si on ne pourrait pas obtenir une réduction analogue des dimensions des granules par la mise en œuvre de substances n'exerçant aucune action sur la tension superficielle.

Nous avons déterminé la densité optique des suspensions au moyen du photomètre de Vernes, Bricq et Yvon, dont la sensibilité est très suffisante pour ces recherches; la mesure était faite sur la lumière transmise par un verre  $\alpha$  Wratten rouge.

#### EXPÉRIENCES AVEC DES SUBSTANCES TENSIOACTIVES NON SALINES.

Les substances tensioactives utilisées par Loiseleur et Schmitz étant des sels d'acides à masse moléculaire élevée, nous avons recherché si on observerait un effet analogue en mettant en œuvre des substances fortement tensioactives comme l'alcool isoamylique, le thymol, le menthol, l'éther, le terpinéol, qui existent en solution à l'état de molécules non ionisées.

L'addition d'alcool isoamylique (jusqu'à 0,5 cm<sup>3</sup> pour 5 de solution alcoolique de gomme gutte), de thymol (jusqu'à 0,125 g pour 5 cm<sup>3</sup> de solution alcoolique), de menthol (jusqu'à 0,05 g pour 5 cm<sup>3</sup> de solution alcoolique), d'éther (jusqu'à 1 cm<sup>3</sup> pour 5 de solution alcoolique), de terpinéol (jusqu'à 0,125 cm<sup>3</sup> pour 5 de solution alcoolique), non seulement ne produit aucune diminution appréciable dans la densité optique des suspensions obtenues, mais détermine au contraire un accroissement de cette densité optique; en outre, l'addition de ces diverses substances semble entraîner une partie de la gomme gutte sous forme de

(2) A. BOUTARIC, *Revue d'optique*, 1932, 11, 145; *Bulletin de l'Académie roumaine*, 1938, 20.

grumeaux à la partie supérieure de la suspension, ce qui enlève toute précision aux mesures faites; cependant, bien que cet entraînement ait pour résultat de diminuer l'opacité de la suspension, on n'en observe pas moins un accroissement assez net de la densité optique comme le montrent les nombres du tableau I donné à titre indicatif et relatif à l'addition d'éther, dans lequel  $v$  désigne le volume d'éther introduit dans 5 cm<sup>3</sup> de solution alcoolique,  $\delta$  la densité optique de la suspension aussitôt après sa formation et  $n$  le nombre de gouttes que donne cette suspension avec une pipette de Duclaux.

TABLEAU I.

*Addition d'éther.*

$v$	$\delta$	$n$
0	3,80	121
0,3	4,27	125,5
0,5	4,72	125
1	5,42	128

Nous avons également constaté que la présence de tanin ne produit aucune diminution de la densité optique.

## EXPÉRIENCES AVEC LES SELS BILIAIRES.

Les sels biliaires, très solubles dans l'alcool, se prêtent commodément à la répétition des expériences de Loiseleur et Schmitz.

Les suspensions étaient obtenues en versant goutte à goutte 5 cm<sup>3</sup> d'une solution alcoolique de résine additionnée de sels biliaires et renfermant 5 g de résine pour 100 cm<sup>3</sup> d'alcool absolu dans 100 cm<sup>3</sup> d'eau distillée.

Le tableau II donne les densités optiques  $\delta$  mesurées aussitôt après l'obtention des suspensions de gomme gutte pour des concentrations  $c$  de sels biliaires dans la solution alcoolique de résine en g pour 5 cm<sup>3</sup> de cette solution; il donne également les nombres de gouttes fournies avec la pipette de Duclaux par 5 cm<sup>3</sup> de la suspension.

TABLEAU II.

*Addition de sels biliaires.*

	$c$	$\delta$	$n$	$P_n$
A <sub>0</sub> .....	0	3,80	121	5,4
A <sub>1</sub> .....	0,10	2,37	134,5	4,5
A <sub>2</sub> .....	0,15	2,34	137,5	5,2
A <sub>3</sub> .....	0,20	2,24	142	4,5
A <sub>4</sub> .....	0,25	1,74	144	4,5
A <sub>5</sub> .....	0,5	1,17	154,5	5,2

Il importe de signaler que les suspensions ainsi préparées sont le siège d'une évolution progressive au cours de laquelle la densité optique croît en fonction du temps ainsi que le montrent les résultats rassemblés dans le tableau III, qui fournissent les



densités optiques relatives aux diverses suspensions précédentes conservées à la température du laboratoire (15°) pendant des temps croissants.

TABLEAU III.

*Évolution des suspensions contenant des sels biliaires.*

	Temps d'évolution					
	0	1 j.	2 j.	3 j.	10 j.	15 j.
A <sub>0</sub> .....	3,80	4,81	4,96	5,01	5,24	„
A <sub>1</sub> .....	2,37	3,84	4,20	4,39	„	„
A <sub>2</sub> .....	2,34	3,74	4,15	4,32	5,04	„
A <sub>3</sub> .....	2,24	3,58	3,90	4,07	4,79	4,91
A <sub>4</sub> .....	1,74	2,97	3,20	3,35	4,0	4,19
A <sub>5</sub> .....	1,17	2,48	2,68	2,88	3,57	3,80

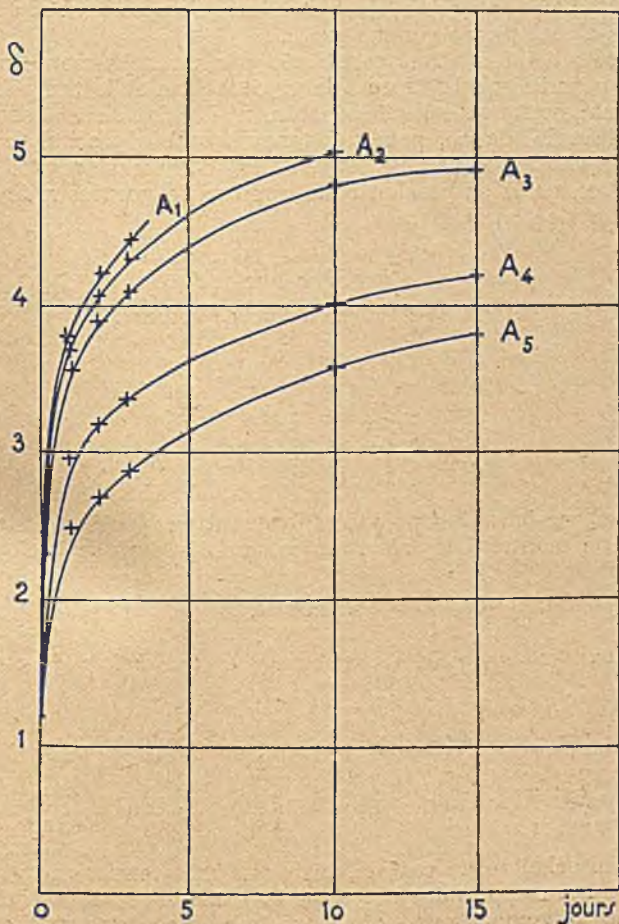


Fig. 1

Ces résultats, ainsi que les courbes de la figure 1 qui les représentent, montrent que la densité optique augmente en fonction du temps pour toutes les suspensions, les courbes se disposant les unes au-dessous des autres à mesure que croît la concentration en sels biliaires.

Nous avons repris une étude analogue en introduisant les sels biliaires dans l'eau servant à diluer la solution alcoolique de gomme gutte; les expériences étant faites en versant 5 cm<sup>3</sup> de solution alcoolique de résine dans 100 cm<sup>3</sup> d'eau, il suffisait, pour reproduire les conditions réalisées dans les premières expériences, d'introduire *c* grammes de sels biliaires dans les 100 cm<sup>3</sup> d'eau. Dans ces conditions, la présence de sels biliaires n'entraîne aucune diminution sensible de la densité optique de la suspension obtenue. Les sels biliaires n'agissent donc que lorsqu'on les dissout dans la solution alcoolique de gomme gutte.

Les sels biliaires étant constitués par un mélange complexe de sels parmi lesquels figurent le glycocholate et le taurocholate de sodium, nous avons étudié séparément l'action de ces deux sels. Le tableau IV donne, pour des teneurs *c* de glycocholate pour 5 cm<sup>3</sup> de solution alcoolique, les densités  $\delta$  mesurées aussitôt après l'obtention de la suspension et le nombre de gouttes *n* fournies par 5 cm<sup>3</sup> de suspension.

TABLEAU IV.

*Addition de glycocholate de sodium.*

	<i>c</i>	$\delta$	<i>n</i>
A <sub>0</sub> ....	0	3,80	121
A <sub>1</sub> ....	0,01	3,17	128
A <sub>2</sub> ....	0,025	2,92	128
A <sub>3</sub> ....	0,05	2,58	130
A <sub>4</sub> ....	0,10	2,08	130,5
A <sub>5</sub> ....	0,20	1,51	136

Les suspensions ainsi préparées évoluent en fonction du temps, comme le montrent les résultats rassemblés dans le tableau V.

TABLEAU V.

*Evolution des suspensions contenant du glycocholate de sodium.*

	0	1 j.	3 j.	8 j.	15 j.
A <sub>0</sub> .....	3,80	4,81	5,01	5,44	7,21
A <sub>1</sub> .....	3,17	4,65	5,01	6,44	7,21
A <sub>2</sub> .....	2,92	4,47	5,31	6,40	7,18
A <sub>3</sub> .....	2,58	4,37	5,14	6,28	7,08
A <sub>4</sub> .....	2,08	4,20	5,07	6,12	6,92
A <sub>5</sub> .....	1,51	3,64	4,45	5,40	6,20

Le taurocholate de sodium, bien que très tensioactif, agit de manière beaucoup moins nette sur les densités optiques des suspensions de gomme gutte, ainsi que le montrent les résultats du tableau VI, qui donne les densités optiques des suspensions aussitôt après leur préparation.



## TABLEAU VI.

*Addition de taurocholate de sodium.*

<i>c</i>	$\delta$	<i>n</i>
0	3,80	121
0,05	3,80	127
0,10	3,60	130
0,20	2,58	139

Il est curieux que le taurocholate, bien que d'une activité comparable au glycocholate en ce qui concerne la variation de tension superficielle mesurée par le nombre des gouttes, se comporte d'une manière toute différente relativement à l'action sur la densité optique des suspensions obtenues. Cette constatation permet déjà de douter que la diminution de la grosseur moyenne des granules, obtenue par addition de divers savons dans la solution alcoolique de gomme gutte, puisse être rattachée uniquement aux variations de la tension superficielle produite par cette addition.

## EXPÉRIENCES AVEC LA SOUDE.

Effectivement, l'addition de soude, qui ne produit aucune diminution de tension superficielle, permet cependant d'obtenir une diminution très importante de la densité optique des suspensions de gomme gutte. Les expériences ont été conduites en introduisant la soude :

1° Dans la solution alcoolique de gomme gutte (A);

2° Dans l'eau servant à diluer la solution alcoolique de gomme gutte (B);

3° Dans la suspension même de gomme gutte (C) (on préparait une suspension de gomme gutte de concentration double en gomme et on diluait cette suspension avec un égal volume d'une solution de soude de concentration double de celle qu'on voulait réaliser dans le mélange).

Le tableau VII donne pour des quantités de soude *c* rapportées à 5 cm<sup>3</sup> de la solution alcoolique de gomme gutte les densités optiques  $\delta$  relatives aux suspensions obtenues par les trois modes opératoires précédents.

## TABLEAU VII.

*Addition de soude.*

<i>c</i>	$\delta$ (A)	$\delta$ (B)	$\delta$ (C)	$\rho_n$
0	3,50	3,50	3,50	5,40
0,0002	2,68	"	"	5,41
0,0003	2,24	"	"	5,7
0,0005	1,65	"	"	6,3
0,0014	1,43	3,38	3,40	7,1
0,005	0,80	2,67	2,76	8,3
0,01	"	1,79	1,69	8,46
0,015	"	0,65	0,68	8,69
0,02	"	0,26	0,10	8,89

Pour d'égales quantités de soude mises en œuvre, la diminution de densité optique est beaucoup plus grande avec le mode opératoire A qu'avec les modes opératoires B ou C.

Dans tous les cas, la densité optique des suspensions obtenues va en augmentant en fonction du temps. Le tableau VIII fournit les variations de  $\delta$  en fonction du temps dans le cas où l'addition de soude a été faite dans la solution alcoolique de gomme gutte.

TABLEAU VIII.

*Evolution des suspensions en présence de soude.*

c	0	1 j.	4 j.	10 j.	15 j.
0	3,80	4,41	5,07	5,24	*
0,0002	2,68	4,12	4,77	5,26	5,40
0,0005	1,65	3,92	4,57	5,00	5,09
0,001	1,43	2,64	3,92	4,54	4,80
0,005	0,80	1,32	2,04	2,90	3,32

## ACTION DES SELS A ANION POLYVALENT.

L'action énergique de la soude permet de supposer que la diminution du rayon des sphérules doit être rattachée dans ce cas à l'action de l'anion  $\text{OH}^-$ . Il était naturel de rechercher si des anions polyvalents ne se comporteraient pas d'une manière analogue. La difficulté des expériences tient principalement à la très faible solubilité des sels dans l'alcool. Il a fallu ajouter ces sels à l'eau utilisée pour diluer la solution alcoolique de gomme gutte. Le tableau IX donne les valeurs des densités optiques  $\delta$  des suspensions de gomme gutte pour diverses concentrations c en citrate de soude et en phosphate de soude, sels à anion polyvalent non tensioactifs, et à titre de comparaison les valeurs correspondantes relatives à l'oléate de soude (ces divers sels ont été ajoutés à l'eau servant à diluer la solution alcoolique et les concentrations se rapportent au nombre de molécules grammes des divers sels correspondant à 5 cm<sup>3</sup> de solution alcoolique).

TABLEAU IX.

*Action du citrate, du phosphate et de l'oléate de soude.*

Citrate de soude		Phosphate de soude		Oléate de soude	
c	$\delta$	c	$\delta$	c	$\delta$
0	3,78	0	3,78	0	3,78
0,71.10 <sup>-3</sup> M	2,52	0,066.10 <sup>-3</sup> M	2,92	0,32.10 <sup>-3</sup> M	2,14
1,42.10 <sup>-3</sup> M	2,36	0,13.10 <sup>-3</sup> M	1,88	0,49.10 <sup>-3</sup> M	1,16
2,84.10 <sup>-3</sup> M	1,92	0,26.10 <sup>-3</sup> M	0,92	0,65.10 <sup>-3</sup> M	0,80

Bien que dépourvu de toutes propriétés tensioactives, le citrate de soude détermine un léger abaissement de  $\delta$ , très inférieur sans doute à celui que produit le phosphate et l'oléate de sodium, mais cependant nettement appréciable. Afin de comparer les



résultats obtenus, nous les avons représentés graphiquement en portant en abscisses les concentrations moléculaires des divers sels utilisés et en ordonnées les valeurs de  $\delta$  (fig. 2); sur le même graphique, on a porté également les résultats relatifs à l'addition de soude. En ce qui concerne l'abaissement qu'elles produisent sur la densité optique des suspensions de gomme gutte, ces diverses additions se classent dans l'ordre suivant :

phosphate > soude > oléate > citrate

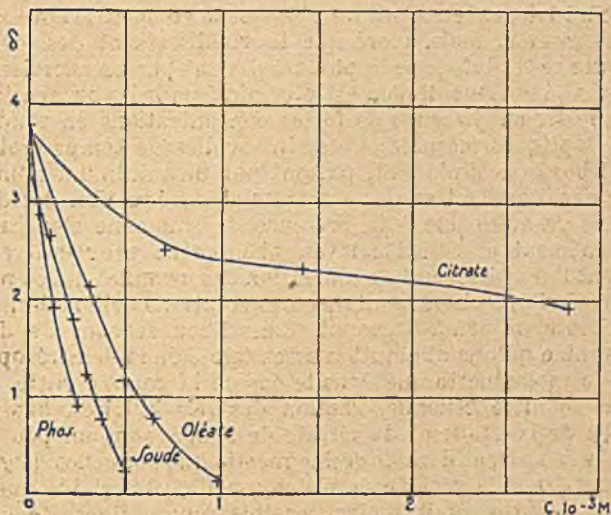


Fig. 2

#### SUSPENSIONS DE RÉSINE MASTIC.

Il nous a paru intéressant de vérifier si les résultats précédents s'appliquaient à des suspensions obtenues à partir d'autres résines naturelles, par exemple avec la résine mastic, la colophane et le benjoin, les suspensions étant toujours préparées par dilution d'une solution alcoolique de résine. En présence de sels biliaires, la suspension de résine mastic se comporte exactement comme celle de gomme gutte : l'addition de ces sels dans la solution alcoolique de résine diminue fortement la densité optique de la suspension; leur présence dans l'eau destinée à servir de diluant n'a aucune action.

L'addition de soude à la solution alcoolique de résine mastic détermine également une forte diminution de la densité optique qui, comme pour les suspensions de gomme gutte, augmente progressivement en fonction du temps; les résultats fournis par l'addition de soude à l'eau servant de diluant sont quelque peu différents de ceux obtenus pour la suspension de gomme gutte.

## TABLEAU X.

*Evolution des suspensions de résine mastic contenant de la soude.*

$p_{\pi}$	$c$	0	1 j.	2 j.	4 j.	9 j.	20 j.
5,07	0	3,31	3,89	3,93	4,09	4,26	4,32
8,5	0,008	2,19	2,65	2,87	3,02	3,64	3,92
9,7	0,02	1,39	1,06	1,08	1,12	1,23	1,91
10,7	0,04	1,23	0,89	0,89	0,94	0,98	1,44

L'addition de soude a bien pour effet de diminuer la densité optique initiale, et cela d'autant plus que la concentration en soude est plus grande. Mais, alors que le vieillissement des solutions colloïdales se traduit pour la plupart des cas par un accroissement de la densité optique, il n'en est plus ainsi pour les suspensions de résine mastic en présence de fortes concentrations en soude : les densités optiques mesurées à des intervalles de temps croissants vont d'abord en diminuant, passent par un minimum pour augmenter ensuite. Tout se passe comme si la réduction des dimensions des granules due à la présence de soude ne s'opérait pas instantanément et constituait un phénomène progressif contrebalançant l'accroissement de dimension des granules qui se produit au cours de l'évolution spontanée des solutions colloïdales.

Le citrate de soude introduit dans l'eau servant de diluant ne détermine qu'une diminution assez faible de la densité optique, beaucoup moins nette que dans le cas de la gomme gutte.

D'une manière générale, l'action des sels biliaires, aussi bien que celle de la soude et du citrate de soude, sont un peu moins nettes sur les suspensions de résine mastic que sur celles de gomme gutte, comme si le granule de résine mastic, plus rigide que celui de gomme gutte, était moins sensible aux actions de surface déterminées par les diverses additions.

## SUSPENSIONS DE COLOPHANE.

La dilution dans l'eau de solutions alcooliques de colophane fournit des suspensions qui évoluent très rapidement en fonction du temps; l'addition de sels biliaires à la solution alcoolique détermine une diminution de la densité optique initiale beaucoup plus intense que pour les suspensions de résine mastic et de gomme gutte; dans le cas de la soude, l'action semble au contraire moins énergique que pour la gomme gutte et la résine mastic.

## SUSPENSIONS DE BENJOIN (BENJOIN DE SUMATRA).

Les suspensions fournies par le benjoin présente la particularité assez curieuse d'évoluer d'une manière extrêmement lente. C'est ce que montrent les résultats consignés dans le tableau XI où  $\gamma$  représente la concentration des suspensions en g de résine par litre.



TABLEAU XI.

*Evolution des suspensions de benjoin.*

γ	δ				
	0 j.	1 j.	4 j.	10 j.	31 j.
0,5	0,85	0,85	0,83	0,81	0,82
1	1,60	1,60	1,58	1,59	1,55
1,5	2,54	2,57	2,62	2,66	2,57
2	3,42	3,53	3,62	3,59	3,59
2,5	3,84	4,31	4,39	4,44	4,54

L'addition de soude ou de sels biliars à la solution alcoolique de benjoin utilisée pour préparer les suspensions se traduit par une diminution de la densité optique de ces suspensions. Mais, alors qu'en l'absence de toute addition saline, les suspensions dont la concentration n'est pas trop forte n'évoluent que très lentement en fonction du temps, on constate que la présence de soude ou de sels biliars entraîne un accroissement progressif de la densité optique en fonction du temps, celle-ci pouvant dans certains cas acquérir une valeur supérieure à celle de la suspension préparée sans aucune addition.

## ÉVOLUTION COMPARÉE DE DIVERSES SUSPENSIONS.

Désignons par  $\delta_0$  la densité optique initiale d'une suspension, par  $\delta$  sa densité optique à l'instant  $t$ , le quotient  $\frac{\delta}{\delta_0}$  permet d'apprécier l'évolution dont la suspension a été le siège.

1° Pour une résine déterminée, nous avons étudié les variations du quotient  $\frac{\delta}{\delta_0}$  sur des suspensions de diverses concentrations.

Le tableau XII donne les valeurs de la densité optique  $\delta$  pour des suspensions de gomme gutte de diverses concentrations (en grammes par litre), conservées à une température moyenne de 18°.

TABLEAU XII.

*Evolution des suspensions de gomme gutte de diverses concentrations.*

γ	0 j.	1 j.	3 j.	5 j.	8 j.	11 j.	18 j.	36 j.
0,5	0,94	1,05	1,21	1,24	1,35	1,37	1,35	1,33
1	1,69	1,82	2,06	"	2,07	2,05	2,03	2,00
1,5	2,46	2,82	3,04	3,18	3,30	3,45	3,53	3,71
2	3,03	3,70	4,04	4,34	4,49	4,50	4,52	4,88
2,5	3,99	4,90	5,40	5,79	5,96	6,04	6,20	6,40

Si on représente la variation de  $\frac{\delta}{\delta_0}$  en fonction du temps  $t$  qui s'est écoulé depuis la préparation de la suspension, on constate que les points relatifs aux suspensions de diverses concentrations d'une même résine, se disposent sur des courbes assez peu écartées

les unes des autres bien que, tout au moins pour les concentrations supérieures à 1 g 5 par litre, les valeurs de  $\frac{\delta}{\delta_0}$  relatives à une suspension d'âge donné aillent légèrement en augmentant avec la concentration de la suspension (fig. 3).

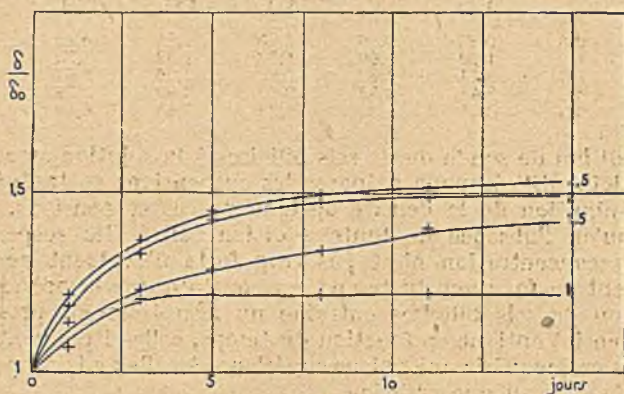


Fig. 3

2° Nous avons comparé l'évolution en fonction du temps des suspensions de diverses résines d'une même concentration (1, 5 g par litre). Les courbes de la figure 4 représentent les variations de  $\frac{\delta}{\delta_0}$  en fonction du temps pour ces diverses résines. On voit que les quatre groupes s'étagent dans l'ordre suivant : benjoin, mastic, gomme gutte, colophane.

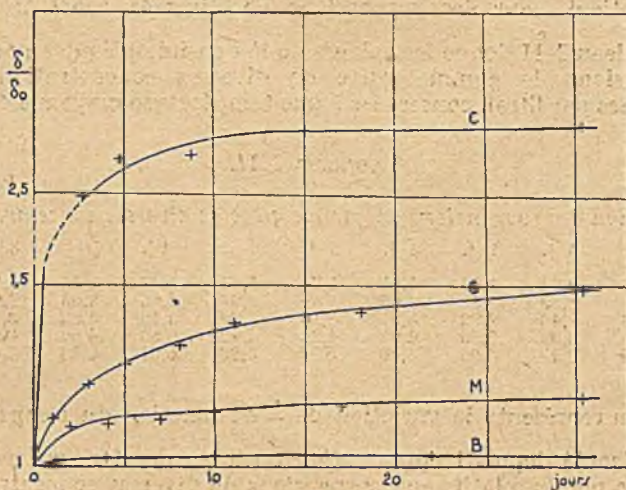


Fig. 4



3° Pour une suspension d'une nature déterminée, nous avons examiné l'influence exercée par l'addition de soude ou de sels biliaires sur la vitesse d'évolution. La figure 5 représente les valeurs de  $\frac{\delta}{\delta_0}$  pour une suspension de gomme gutte de concentration  $\gamma = 2,5$  g par litre en présence d'additions croissantes de soude.

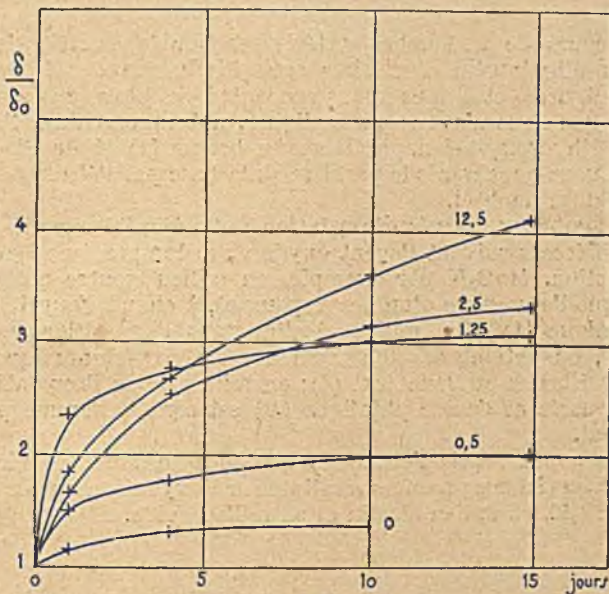


Fig 5

Le graphique montre nettement que les courbes s'étagent dans l'ordre des concentrations croissantes en soude.

On obtient le même résultat pour l'addition de sels biliaires et des diverses substances qui déterminent une diminution de la densité optique initiale.

Faculté des Sciences de Dijon,  
Laboratoire de Chimie Physique.

N° 20. — Oxydation permanganique du  $\beta$ -naphтол; par  
MM. A. LEMAN et Ch. DEREMAUX.

(30.7.41.)

L'oxydation de manière progressive, par  $MnO_4K$ , du  $\beta$ -naphтол permet de mettre en évidence l'influence du milieu de réaction.

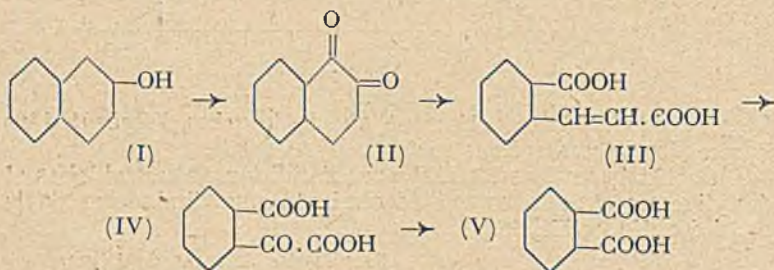
En milieu alcalin, le  $\beta$ -naphтол consomme, à froid, 3 à 4 atomes d'oxygène, ce qui confirmerait la formation principale d'acide o-carboxy-cinnamique, à chaud, 5 à 6 atomes.

En milieu acide, le nombre d'atomes d'oxygène consommés varie considérablement suivant l'acidité du milieu : 9 à 12 en milieu faiblement acide, ce qui résulte de la formation principale d'acide phtalique, — 20 à 23 en milieu moyennement acide, indication d'une oxydation presque totale, — 17 à 20 en milieu très fortement acide.

Au cours de recherches antérieures sur la substitution des atomes d'hydrogène nucléaires sous l'influence des hydroxyles naphtholiques  $\alpha$  et  $\beta$  nous avons rencontré des phénomènes d'oxydation que nous n'avons pu expliquer, notamment dans l'action, sur le dihydroxy-1-7 naphthalène, du brome (1) et de l'iode (2). Aussi avons-nous repris le problème à la base par l'étude de l'oxydation du  $\beta$  naphtol.

De nombreux dérivés d'oxydation ont déjà été signalés (3) et sont différents suivant l'agent oxydant, la température, le milieu de réaction.  $MnO_4K$  par exemple, en milieu neutre ou alcalin, provoque l'ouverture d'un des noyaux et, à chaud, fournit l'acide phtalonique (IV); en milieu alcalin, dans l'oxydation ménagée à froid, on obtient 6,5 0/0 d'acide *o*-carboxy-cinnamique (III) d'après Ehrlich et Benedickt (4); en milieu acide l'oxydation est plus poussée et l'acide phtalique (V) est signalé comme produit principal.

Nous avons repris l'étude de quelques-unes de ces réactions et exposons ici nos premiers résultats sur l'oxydation du  $\beta$ -naphtol, par  $MnO_4K$ , en milieu alcalin et en milieu acide.



#### *Oxydation en milieu alcalin.*

Nous avons d'abord essayé de préparer l'acide *o*-carboxy-cinnamique en laissant réagir à froid, pendant 24 heures, 1 molécule de  $\beta$  naphtol, 2 mol. de  $MnO_4K$  et 1 mol. soit de  $CO_3Na_2$ , soit de  $HONa$ . Nous avons retrouvé presque entièrement le  $\beta$  naphtol dans le cas du  $CO_3Na_2$ . Dans le cas de  $HONa$  il se forme un dépôt brunâtre abondant de peroxyde de Mn et, après acidification, nous avons obtenu environ 30 0/0 d'un solide rosé, qui brunit assez rapidement, et au moins 50 0/0 d'une huile rouge brun qui cristallise partiellement peu à peu. Nous n'avons pu encore isoler et caractériser l'acide cherché.



Étant donné cette difficulté nous avons alors effectué des essais méthodiques, à froid et à chaud, sur 1/1.000 mol. de  $\beta$ -naphthol et en présence de 1, 5, 10 molécules d'alcali par mol. de  $\beta$ -naphthol, en ajoutant lentement  $MnO_4K$  à la burette ( $MnO_4K$  à 31,6 g au litre).

Dans nos essais à froid en présence de  $CO_2Na_2$  (essais 1 à 3), dès les premières gouttes de  $MnO_4K$  la liqueur se colorait en vert, virait au brun, puis après 2 ou 3  $cm^3$  elle prenait une teinte rougeâtre tandis qu'il se formait un abondant dépôt brun. (Peut-être y a-t-il, à ce moment, formation de  $\beta$ -naphthoquinone (II); nous avons obtenu la même teinte en dissolvant dans  $HONa$  un peu de  $\beta$ -naphthoquinone.) — Nous ajoutons  $MnO_4K$  jusqu'à ce qu'une goutte de solution, déposée sur papier filtre, laisse apparaître la teinte rose persistante. — Dans nos essais à chaud (essais 7 à 10) nous portons à l'ébullition dès l'apparition de la coloration rougeâtre. — En présence de  $HONa$  nous avons observé les mêmes colorations.

TABLEAU I.

*Oxydation du  $\beta$ -naphthol en milieu alcalin.*

N° de l'essai	$\beta$ naphthol (g)	Alcali (mol. par mol. de naphthol)	$MnO_4K$ à 31,6 ( $cm^3$ )	Atomes d'oxygène par mol. de $\beta$ -naphthol
Réaction à température ordinaire.				
1	0,1417	$CO_2Na_2$ : 1 mol.	11,5	3,51
2	0,1428	5 —	12,0	3,63
3	0,1419	10 —	12,0	3,66
4	0,1405	$HONa$ : 1 —	14,5	4,46
5	0,1425	5 —	13,5	4,10
6	0,1413	10 —	13,5	4,13
Réaction à chaud.				
7	0,1446	$CO_2Na_2$ : 1 —	16,5	4,93
8	0,1443	5 —	17,0	5,09
9	0,1437	10 —	16,0	4,82
10	0,1442	20 —	18,0	5,40
11	0,1442	$HONa$ : 1 —	18,0	5,40
12	0,1440	5 —	18,0	5,41
13	0,1438	10 —	18,5	5,56

Du tableau résumant nos essais nous pouvons extraire les résultats suivants:

*A froid*, malgré les variations importantes de la quantité d'alcali, le nombre d'atomes d'oxygène consommés par molécule de  $\beta$ -naphthol est sensiblement constant; en présence de  $CO_2Na_2$  ce nombre correspond assez bien à la formation de l'acide *o*-carboxy-cinnamique, 3,5 au lieu de 3; il est légèrement plus élevé, 4,1, en présence de  $HONa$ .

*A chaud* ce stade est nettement dépassé; en milieu  $CO_2Na_2$  le nombre d'atomes d'oxygène consommés par le  $\beta$ -naphthol croît légèrement, de 4,9 à 5,4, avec la quantité de carbonate, tandis qu'en milieu sodique, quelle que soit la quantité de  $HONa$ , on obtient le même nombre, 5,5 atomes.

Nous pouvons finalement supposer qu'en milieu alcalin, à froid, il se forme principalement de l'acide *o*-carboxy-cinnamique;

à chaud, ce dérivé s'oxyde pour aboutir à un acide voisin de l'acide phtalonique.

*Oxydation en milieu acide.*

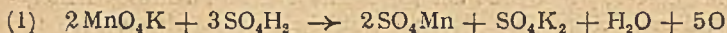
Nous avons recherché l'influence de l'acidité du milieu sur la consommation de  $\text{MnO}_4\text{K}$  et, par suite, sur le degré d'oxydation du  $\beta$ -naphtol. Pour cela, à 1/1.000 mol. de  $\beta$ -naphtol, nous ajoutons  $n/1.000$  mol. de  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , 100  $\text{cm}^3$  d'eau, et  $\text{MnO}_4\text{K}$  à 31,6 g 0/0 0 jusqu'à coloration rose persistant à froid, puis à chaud.

1. *Marche de la réaction* (nous prenons comme exemple l'essai 6).

*A froid*, le  $\beta$ -naphtol, très peu soluble, forme un dépôt. — Dès la première goutte de  $\text{MnO}_4\text{K}$  la liqueur se colore en jaune pâle; après 1  $\text{cm}^3$ , la solution étant toujours jaune, on observe un trouble blanchâtre non persistant. — A 2  $\text{cm}^3$  la solution reste colorée en rose quelques secondes, puis vire au jaune brunâtre tandis qu'il se forme un léger dépôt noirâtre. — A 4  $\text{cm}^3$  la liqueur reste rosée, même après 10 minutes : la touche sur papier filtre offre une auréole rosée entourant un dépôt brun, et une goutte déposée sur un verre de montre est rosée par transparence.

*A chaud*: on porte alors à l'ébullition. De suite disparaît la teinte rose, le dépôt noirâtre se dissout mais il persiste un louche blanchâtre dans la liqueur jaune clair, et nous constatons une effervescence qui paraît due à un dégagement gazeux plutôt qu'à une véritable ébullition. Après 45 secondes le  $\beta$ -naphtol est complètement dissous. — A 5  $\text{cm}^3$  on observe la formation passagère d'un dépôt brun qui se dissout presque instantanément avec dégagement gazeux, et ceci jusqu'au 10<sup>e</sup>  $\text{cm}^3$ . — Du 11<sup>e</sup> au 17<sup>e</sup>  $\text{cm}^3$  le précipité brun de peroxyde de Mn ne se dissout plus que partiellement à l'ébullition. — Du 17<sup>e</sup> au 40<sup>e</sup>  $\text{cm}^3$  la réaction s'effectue avec un abondant dégagement gazeux (pétilllement de la liqueur). — De 40 à 48  $\text{cm}^3$  la teinte rosée de  $\text{MnO}_4\text{K}$  disparaît encore instantanément. — A 50  $\text{cm}^3$  elle persiste malgré une ébullition prolongée 3 minutes.

3. *Calcul du nombre d'atomes d'oxygène consommés.* — En vue de déterminer le nombre d'atomes d'oxygène « oxydant » consommés par le  $\beta$ -naphtol nous pouvons distinguer 2 périodes dans la réaction. Pendant la première l'oxydation se fait sans dépôt d'oxyde de Mn, et nous devons dès lors appliquer l'équation classique :



Pendant la seconde période l'oxydation se poursuit avec dépôt plus ou moins total de peroxyde de Mn, et nous nous trouvons devant une difficulté: on ne peut en effet appliquer uniquement la réaction admise pour la décomposition du  $\text{MnO}_4\text{K}$  en milieu neutre ou alcalin:

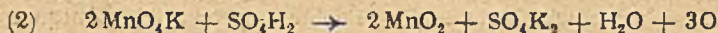




TABLEAU II.

2. *Oxydation du  $\beta$ -naphтол, à chaud, en milieu sulfurique.*

N <sup>o</sup> de l'essai	$\beta$ -naphтол (g)	SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> (par mol. de naphтол)	MnO <sub>4</sub> K à 31,6 g (cm <sup>3</sup> )		Atomes d'oxygène (par mol. de $\beta$ -naphтол)		
			Avant formation de peroxyde persistant	Après	Avant dépôt	Total	
						Minim.	Maxim.
1	0,1496	1	10,0	15,50	4,82	9,30	10,79
2	0,1497	1,91	10,0	21,50	4,82	11,02	13,09
3	0,1218	4,75	11,0	39,0	6,51	20,36	24,98
4	0,1422	6,30	10,0	46,0	5,07	19,06	23,72
5	0,1420	8,17	10,0	43,0	5,08	18,17	22,53
6	0,1389	10,25	10,0	40,5	5,19	17,80	22,00
7	0,1314	11,1	11,5	35,5	6,31	17,99	21,88
8	0,1455	15	11,0	39,5	5,45	17,19	21,10
9	0,1452	20	11,0	39,5	5,46	17,23	21,15
10	0,1449	30	11,0	38,0	5,47	16,81	20,59
11	0,1318	40	10,0	35,5	5,47	17,12	21,00
12	0,1454	50	10,0	39,5	4,96	16,71	20,62
13	0,1492	70	9,0	40,0	4,34	15,94	19,80
14	0,1500	90	11,0	37,5	5,29	16,10	19,70
15	0,1587	110	11,0	38,5	5,00	15,49	18,99

car, comme l'a fait remarquer Thiesse (5), si l'acidité est trop faible ou si le milieu est alcalin, les choses se compliquent par suite de la précipitation du mélange de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O et de MnO<sub>2</sub>. La formation de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se produit d'après l'équation :



Nous obtenons donc, en appliquant soit l'équation (2), soit l'équation (3) à la quantité de MnO<sub>4</sub>K versé après apparition de peroxydes permanents, deux nombres d'atomes d'oxygène, et leur addition au nombre d'atomes consommé avant l'apparition de ces peroxydes fournit un total minimum et un total maximum (cf. les deux dernières colonnes du tableau II).

4. *Résultats.* — A froid la solution reste colorée en rose pour 3 à 4 cm<sup>3</sup> de MnO<sub>4</sub>K, ce qui correspond à 1 ou 2 atomes d'oxygène; on ne peut d'ailleurs en tirer de conclusion, car le  $\beta$ -naphтол ne se dissolvant pas à froid, il n'y a pas contact intime entre les deux réactifs.

De l'examen du tableau découlent les remarques suivantes :

a) La quantité d'oxygène consommé *avant précipitation des peroxydes* de Mn est toujours voisine de 5 atomes par molécule de  $\beta$ -naphтол, malgré la grande différence dans la proportion d'acide, de 1 à 110 molécules. — Nous retrouvons la quantité consommée en milieu alcalin à l'ébullition.

b) En milieu faiblement acide (1 à 2 mol. de SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> par mol. de  $\beta$ -naphтол), le nombre d'atomes d'oxygène consommé est d'environ 9 à 12 atomes; la formation d'acide phtalique exigeant 8 atomes, nous admettons ce stade pour la réaction principale.

c) Quand la quantité d'acide augmente (5 mol.) il y a une forte augmentation du nombre d'atomes d'oxygène consommé, de 20 à 23 atomes, puis ce nombre diminue quelque peu pour de très

fortes quantités d'acide (plus de 50 mol.). — La combustion totale du  $\beta$ -naphтол exigeant 23 atomes d'oxygène, nous approchons donc de l'oxydation totale. — Les légères diminutions observées peuvent provenir soit de la décomposition avec élimination de CO d'acides  $\alpha$ -cétoniques intermédiaires, décomposition facile à chaud et en présence de  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , soit de la formation, après coupure du deuxième noyau, d'acides gras assez résistants à l'oxydation permanganique en milieu acide tels les acides formique, tartronique, dioxytartrique, soit de l'élimination d'acides gras volatils par la vapeur d'eau.

### Conclusions.

Dans l'oxydation permanganique du  $\beta$ -naphтол nous pouvons distinguer trois étapes.

Une *première étape*, facile à parcourir, correspond à la consommation de 3 à 4 atomes d'oxygène par molécule, donc à la formation d'acide *o*-carboxycinnamique ou de dérivés voisins ; c'est ce que nous avons obtenu dans l'oxydation à froid en milieu alcalin. L'oxydation en milieu sulfurique, à chaud, se fait facilement, puisque sans précipitation de peroxydes de Mn, jusqu'à consommation de 5 atomes d'oxygène.

Une *deuxième étape* correspond à la consommation de 7 à 8 atomes d'oxygène avec formation des acides phtalonique en milieu neutre et à chaud, et phtalique en milieu faiblement acide.

Une *troisième étape* correspond à la combustion presque totale du  $\beta$ -naphтол par consommation de 20 à 23 atomes d'oxygène, en milieu moyennement acide. — Le dégagement probable de CO et l'incertitude qui pèse sur la nature des peroxydes de Mn déposés,  $\text{MnO}_2$  ou  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , ne permettent pas d'affirmer s'il y a oxydation totale ou formation d'acides gras de faible poids moléculaire. — Dans le cas de solutions très fortement acides nous avons constaté une faible diminution du nombre d'atomes d'oxygène utilisés, 17 à 20 atomes.

On ne peut utiliser  $\text{MnO}_4\text{K}$  ni en milieu alcalin, ni en milieu acide, pour un dosage exact du  $\beta$ -naphтол.

### BIBLIOGRAPHIE.

- (1) A. LEMAN, *Ann. Chim.* (11), 1938, 9, 437.
- (2) A. LEMAN, *loc. cit.*, p. 441.
- (3) Cf. BEILSTEIN, *Handbuch der Organischen Chemie*, t. 6, p. 628, et suppl., p. 311.
- (4) EHRlich et BENEDICKT, *Monatsh.*, 1888, 9, 527.
- (5) THIESSE, Sur la prévision des réactions d'auto-oxydation en chimie minérale, Thèse Nancy, 1937, p. 163.

(Laboratoire de Chimie organique,  
Faculté libre des Sciences de Lille.)



N° 21. — L'Union labile de l'oxygène au carbone. Influences des méthoxyles et de leurs positions sur l'état de labilité de l'oxygène dans les photooxydes mésodiphénylanthracéniques : un peroxyde spontanément dissociable à froid, par MM. Charles DUFRAISSE et Léon VELLUZ.

(8.8.41.)

Le photooxydiméthoxy-1.4-mésodiphénylanthracène est spontanément dissociable à la température ordinaire. La libération d'oxygène suit au début le régime des réactions monomoléculaires, puis devient plus lente; elle n'est pas ralentie de manière notable par une contrepression d'oxygène aussi élevée que 135 atmosphères. La dissociation émet un rayonnement visible et une émanation matérielle attaquant la plaque photographique.

Les isomères diméthoxylés en 1.5, 1.8 et 2.6 ne présentent pas la même propriété, ce qui fait ressortir l'importance pour le phénomène des positions des méthoxyles par rapport aux mésocarbones. Ainsi en 1.8 les méthoxyles paraissent freiner le départ de l'oxygène plutôt que le favoriser, comme en 1.4.

a) Les divers substituants introduits antérieurement dans les molécules d'anthracènes et de naphthacènes n'avaient guère modifié l'état de labilité de l'oxygène dans les photooxydes. Mais voici que brusquement un effet considérable s'est fait sentir par l'introduction de deux méthoxyles en 1-4 dans la molécule du mésodiphénylanthracène, I: alors que les autres photooxydes exigent des températures largement supérieures à 100° pour se dissocier appréciablement, le photooxydiméthoxy-1.4-mésodiphénylanthracène, II, est dissociable à la température ordinaire (1,2). Ce corps est incolore comme les autres photooxydes, mais seulement au moment où il vient d'être purifié, car après quelques minutes il se recolore en régénérant peu à peu l'anthracène initial.

Pour mettre en évidence l'oxygène libéré on a fait deux sortes d'expériences. Dans les unes, le photooxyde était enfermé sous vide poussé en tubes scellés, munis d'un dispositif qui permettait à la fin de l'observation de procéder à l'extraction des gaz. Dans l'autre série d'expériences, le produit était mis dans une chambre barométrique, ce qui permettait de suivre l'accroissement de pression.

A la température de 20° le photooxyde dégage constamment un gaz, formé d'oxygène pur, aux taux de 25 0/0 en 10 jours, 55 0/0 en 30 jours et 78 0/0 en 40 jours. Si l'on élève la température, la dissociation est bien plus rapide: elle est complète en moins d'une heure à 80°.

Au départ, la dissociation a l'allure d'une réaction monomoléculaire, comme on doit s'y attendre en théorie, mais cette régularité ne dure pas et, après le premier tiers, le coefficient de vitesse décroît constamment. La perturbation qui se produit ainsi n'a en soi rien d'anormal; il est même plutôt surprenant qu'elle

n'apparaisse pas dès les premiers stades, surtout avec une réaction aussi singulière. Si l'on voulait en chercher la cause, sans doute faudrait-il penser à quelque effet de dilution du photooxyde dans le produit de la dissociation, sans que l'on soupçonne en quoi pourrait consister l'influence retardatrice de ce dernier, puisque, comme on va le voir, la réaction ne paraît pas réversible.

On a recherché si une contrepression d'oxygène ne s'opposait pas à la dissociation: il n'en a rien été sous 135 atmosphères. Réciproquement, dans les mêmes conditions, le corps anthracénique initial ne forme pas le photooxyde à l'obscurité. Par suite, contrairement à ce que nous avons admis pour d'autres photooxydes, la dissociation du photooxydiméthoxymésodiphénylanthracène ne paraît pas avoir le caractère de la réversibilité.

Ce résultat inattendu donnait à supposer, entre autres hypothèses, que l'oxygène n'était peut-être pas émis sous un état normal; ainsi s'expliquerait pourquoi il n'est pas refoulé et maintenu sur son support par une haute pression ambiante du même gaz. On a alors cherché à mettre en évidence un état activé de l'oxygène au moment où il est libéré. On a essayé, par exemple, de s'en servir pour oxyder à l'obscurité le tétraphénylnaphtacène en solution, ou l'hydrogène moléculaire: aucune action appréciable ne s'est manifestée.

On a été plus heureux avec la plaque photographique. Le peroxyde, mis au contact direct de la couche sensible, détermine en 48 heures une impression accentuée. On s'est ensuite aperçu que la plaque enregistrait à la fois une luminescence et une attaque par réactif gazeux. Des essais de comparaison ont été effectués, et se sont montrés négatifs, avec le diméthoxy-1.-4 mésodiphénylanthracène non photooxydé, le photooxyde de l'isomère 2.6 stable à la température ordinaire, et enfin les photooxydes de mésodiphénylanthracène et de mésotétraphénylnaphtacène qui ne sont pas, non plus, dissociables à froid. L'action sur la couche sensible est donc bien en relation avec la dissociation.

La lumière, dont l'émission nous était ainsi révélée par la plaque photographique, est directement perceptible à l'obscurité; son intensité croît beaucoup par élévation de la température. Les solutions sont également luminescentes, ce qui écarte l'idée d'une triboluminescence.

Un phénomène semblable de luminescence avait été signalé autrefois dans la dissociation thermique du photooxytétraphénylnaphtacène (photooxyrubrène) (3). Par la suite (4), il avait été attribué à une réaction secondaire, que l'on supposait être l'autoxydation du support carboné, parce qu'une part notable de l'oxygène disponible, environ 25 0/0, passait à l'état d'oxyde stable. Cette explication ne tient plus dans le cas du nouveau photooxyde, où l'intensité du rayonnement s'est accrue, tandis qu'inversement l'autoxydation du support carboné a diminué presque jusqu'à disparaître, puisque l'oxygène est restitué avec des rendements allant jusqu'à 98,5 0/0. Il semble donc bien que l'émission de lumière soit réellement liée à l'émission d'oxygène.

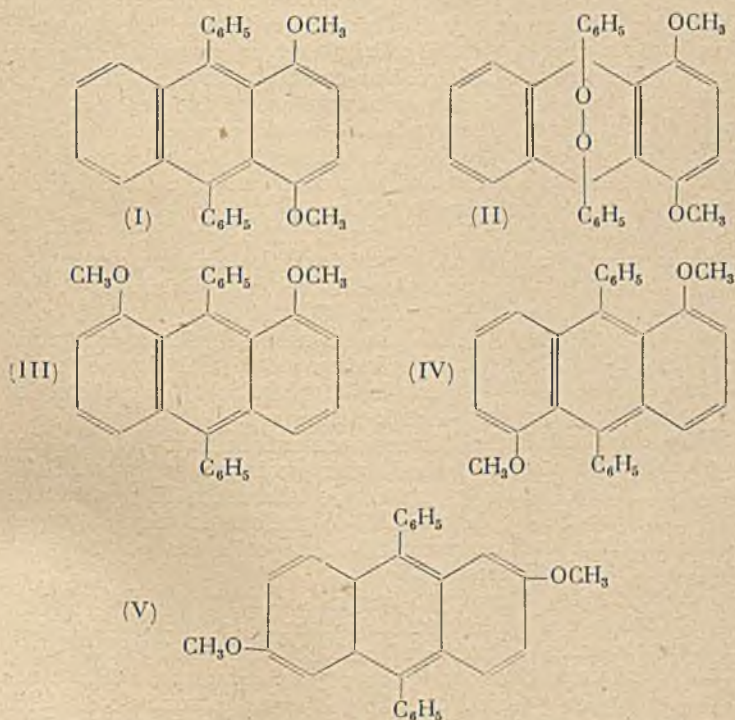
D'un autre côté, le dégagement d'un gaz attaquant la plaque



photographique indique une émanation douée d'une activité à longue vie, persistant au moins pendant la durée de sa diffusion au travers d'un septum de papier. Il s'agirait donc là d'un réactif relativement stable, et non pas de molécules en « état excité », au sens ordinaire du terme, c'est-à-dire à courte durée de vie : peut-être est-ce de l'ozone, ou encore de l'eau oxygénée formée aux dépens de l'humidité atmosphérique. Ajoutons que ce réactif ne doit représenter qu'une faible part de l'oxygène libéré.

De toute manière ces expériences montrent que la dissociation peut être accompagnée d'une libération d'énergie, dont nous nous préoccupons de retrouver l'origine et les traces.

b) Ayant constaté que la présence de deux méthoxyyles en 1 et 4 dans le mésodiphénylanthracène, I, suffisait à empêcher l'oxygène de se maintenir dans le photooxyde à la température ordinaire, il s'imposait d'approfondir la connaissance d'une telle influence, tout d'abord en examinant le comportement des isomères.



Il serait souhaitable de passer en revue les dix isomères possibles, mais la préparation de ce matériel expérimental est laborieuse et longue ! Nous présentons les résultats obtenus (8) avec les trois premiers corps préparés, les mésodiphénylanthracènes diméthoxylés en 1-8, III, 1-5, IV et 2,6, V.

Le choix de ce premier lot n'était pas arbitraire. Dans le composé 1-4, I, en effet, les deux méthoxyles sont en position  $\alpha$ ; avec les isomères 1-8, III, et 1-5, IV, on avait en main tous les isomères possibles à positions uniquement  $\alpha$ . Le troisième composé, 2-6, V, représentait, pour le contraste, un des isomères à positions uniquement  $\beta$ . On était ainsi déjà en mesure d'apprécier l'influence de l'écartement entre les méthoxyles et le noyau central. De plus, pour les positions rapprochées  $\alpha$ , on avait l'influence des deux modes d'encadrement des mésocarbones par les méthoxyles.

Ainsi qu'on l'avait déjà constaté avec l'isomère 1-4, les méthoxyles perturbent profondément la photooxydation. Le sulfure de carbone, le solvant de choix pour les autres corps anthracéniques, résinifie rapidement les trois corps diméthoxylés. L'isomère 1-8, qui est le plus sensible, est altéré en peu de temps à la lumière du ciel, même par les temps les plus sombres. Nous basant sur une observation antérieure concernant l'antracène simple (14) nous avons essayé de modérer la vigueur de cette attaque en ajoutant de l'éther au sulfure de carbone: la résinification s'en est trouvée ralentie, mais sans que soit améliorée la formation du photooxyde. Il a fallu arriver jusqu'à l'éther pur pour obtenir le résultat désiré. Par contre, on n'a pas réussi jusqu'ici avec l'isomère 1-5, trop altérable en sulfure de carbone et trop stable en éther: la recherche devra être reprise sur des bases nouvelles. Avec l'isomère 2-6, la préparation, tout en restant délicate, s'effectue d'une manière plus normale, à la condition d'utiliser l'effet modérateur de l'éther.

Les résultats concernant la dissociabilité sont très nets du point de vue de l'influence des positions des méthoxyles. Alors que la fragilité du photooxyde était considérablement accrue par deux méthoxyles en 1-4, puisque l'oxygène en partait à froid, elle est au contraire diminuée par les mêmes méthoxyles quand ils sont en 1-8, puisque la température de dissociation est notablement relevée (215° au lieu de 180°): en 1-4 les méthoxyles repoussent l'oxygène, en 1-8 ils le retiennent.

Si l'on passe maintenant des positions uniquement  $\alpha$ , c'est-à-dire rapprochées du noyau central, aux positions uniquement  $\beta$ , donc plus éloignées, on constate que l'influence disparaît, tout au moins pour l'exemple choisi, 2-6, puisque la dissociation se fait à la même température, 180°, que celle des photooxydes anthracéniques ordinaires.

c) A ce sujet deux rapprochements s'imposent. En premier lieu, on sait à quel point, en série benzénique, les méthoxyles, sur sommets ortho ou para, influencent la réactivité des substituants fixés à un carbone contigu au noyau. Or, sur nos anthracènes les carbones méso, points d'attache de l'oxygène, sont à considérer comme carbones latéraux des deux noyaux extérieurs. De plus, quelle que soit sa position sur ces mêmes noyaux extérieurs, un méthoxyle est toujours en ortho ou para à l'égard de l'un ou de l'autre des carbones. Ainsi doit s'expliquer la grande réactivité de chacun des isomères vis-à-vis de la photooxydation en sulfure de carbone, tout comme l'altérabilité du produit résultant.



En second lieu, nous rappelons que, situés sur les mésocarbons eux-mêmes (15), les mêmes méthoxyles confèrent aussi une grande réactivité vis-à-vis de la photooxydation, comme vis-à-vis de l'altération du photooxyde. Cependant en cette position méso, qui représente le rapprochement maximum du siège de la photooxydation, le méthoxyle influence plutôt moins les mouvements de l'oxygène qu'en position  $\alpha$ , moyennement éloignée.

d) Signalons en terminant, d'un point de vue purement chimique, quelques particularités détaillées dans la partie expérimentale concernant les composés ci-dessus et les matières intermédiaires de la préparation, entre autres l'obtention dans deux cas de diquinols stéréoisomères, ainsi qu'une hydrogénation singulière de l'antracène diméthoxylé en 1-8.

#### PARTIE EXPÉRIMENTALE.

*Diméthoxy-1-4-anthraquinone*,  $C_{16}H_{12}O_4$ . — On l'a obtenue par méthylation de la quinizarone (\*) (fus. instantanée : 194-195°), suivant une adaptation du procédé connu (5, 6, 11, etc.). On broie intimement au mortier 1 g de colorant avec 5 g de carbonate de sodium soigneusement desséché au moment de l'emploi (1 heure de chauffage sous vide à 200°), on ajoute 5 g de sulfate de méthyle récemment distillé et l'on chauffe à 150° pendant 2 heures dans un récipient muni d'un réfrigérant à reflux. On purifie par des lavages alternés à l'eau alcaline (10 0/0 de potasse) bouillante et à l'alcool froid, en évitant de trop insister sur l'ébullition avec l'alcali. Quand les liqueurs alcalines passent presque incolores, on lave à l'eau et on recristallise par chaud et froid dans le benzène; rendement 70 0/0. Cristaux jaunes, fondant instantanément à 171-172° (170-171° D.R.P. (5)) (\*\*).

*Diphényl-9.10-dihydroxy-9.10-dihydro-9.10-diméthoxy-1.4-anthracènes* (diquinols diphénylés) stéréoisomères,  $C_{28}H_{24}O_4$ . — Ils se forment simultanément dans la phénylation de la diméthoxyanthraquinone par le bromure de phénylmagnésium. 3 g de magnésium sont dissous dans 21 g de bromobenzène et 100 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre, on ajoute à la fin 30 cm<sup>3</sup> de toluène anhydre et l'on chasse la majeure partie de l'éther. On verse alors par petites portions sur le résidu chaud, en agitant vivement, 3 g de quinone dans 100 cm<sup>3</sup> de toluène bouillant et l'on maintient à 100° pendant 1 heure. Après décomposition par la glace la majeure partie du quinol précipite, on le lave à l'éther; on récupère ce qui reste dans le toluène en concentrant sous vide. Si le produit doit servir à préparer l'antracène correspondant, il n'y a pas à séparer les isomères, on se contente alors d'une purification en benzène, rendement 60 0/0.

(\*) Les quatre hydroxyanthraquinones utilisées pour ce travail nous ont été gracieusement procurées par les Établissements Kuhlmann, à qui nous adressons nos remerciements.

(\*\*) LAGODZINSKI (7) indique 143°, sans doute par une faute de transcription.

Les deux isomères ne figurent pas toujours simultanément; de toute manière l'un d'eux, fus. 252°, est toujours en large prépondérance. On opère la séparation par le benzène en se guidant au microscope sur l'épaisseur des aiguilles prismatiques beaucoup plus forte pour l'isomère fus. 252° que pour l'autre.

*Isomère à bas point de fusion.* — Corps incolore en gros prismes solubles, surtout à chaud, dans le benzène et le toluène, ne retenant pas de solvant. Il subit une première fusion à 242°, se resolidifie aussitôt pour fondre définitivement à 252° (fusion instantanée). Composition: C = 79,40 0/0 et H = 5,72 0/0, calculé pour  $C_{28}H_{24}O_4$ : 79,20 et 5,70.

*Isomère à point de fusion élevé.* — Corps incolore, en petits prismes, moins soluble que le précédent; fusion instantanée à 313-314°. Composition: C = 78,81 0/0 et H = 5,83 0/0; calculé pour  $C_{28}H_{24}O_4$ : 79,20 et 5,70.

*Diphényl-9.10-diméthoxy-1.4-anthracène*,  $C_{28}H_{22}O_2$ , I. — On le prépare par la technique habituelle, à partir de l'un quelconque des deux quinols isomères ou de leur mélange. On chauffe 15 minutes à l'ébullition, dans 20 cm<sup>3</sup> d'acide acétique, 1 g de diquinol avec 1 g d'iodure de potassium et 2 g d'hypophosphite de sodium; le produit est pur d'emblée, rendement 93 0/0. Corps en cristaux jaune d'or, ne retenant pas de solvant, fusion instantanée à 203-204°, très soluble dans le benzène, moins dans l'éther, presque insoluble dans l'acide acétique. Les solutions ont une belle fluorescence bleue. Composition: C = 85,82 0/0 et H = 5,60 0/0; calculé pour  $C_{28}H_{22}O_2$ : 86,12 et 5,68.

*Photooxydiphényl-9.10-diméthoxy-1.4-anthracène*,  $C_{28}H_{22}O_4$ , II. — Irradié en solution sulfocarbonique à 1 g pour 2.000 cm<sup>3</sup>, le diphényl-9.10-diméthoxy-1.4-anthracène se résinifie en peu de temps. On a alors opéré dans l'éther à la dilution de 1 g pour 1.500 cm<sup>3</sup>. On abandonne à la lumière pendant 1 heure à 1 heure et demie, suivant l'état du ciel, en arrêtant un peu avant que la fluorescence ait disparu. La liqueur est concentrée rapidement sous vide à 20° jusqu'à 1/3, puis laissée au repos pendant un quart d'heure. La bouillie cristalline est essorée, lavée à l'éther et séchée sous vide. Au moment où il vient d'être préparé, ce corps est parfaitement incolore et donne des solutions non fluorescentes, mais au bout de peu de minutes (trente environ) il laisse apparaître une teinte jaune, en même temps que ses solutions prennent le spectre et la fluorescence de l'antracène initial.

#### *Dissociation thermique.*

Expérience avec le pyrogallol comme absorbant de l'oxygène. 0,3904 g de photooxyde ont été chauffés dans un appareil à extraction des gaz. Le dégagement commence à 80°, finit avant 100° et donne 21,6 cm<sup>3</sup> de gaz sous la pression de 752,5 millimètres de mercure et à la température de 21°. Pas de variation de volume par la potasse, le pyrogallol laisse 0,7 cm<sup>3</sup> de résidu. Rendement en O<sub>2</sub> libre 92,7 0/0.



Expérience avec l'hydrosulfite. Le pyrogallol a l'avantage de manifester la présence de l'oxygène libre par une forte coloration, mais il doit être suspecté de dégager un peu d'oxyde de carbone. Pour des expériences précises l'hydrosulfite convient mieux. 0,258 g de photooxyde se sont dissociés à 80-85° en dégageant 14,7 cm<sup>3</sup> de gaz (pression 758 mm, température 22°) exempt d'anhydride carbonique et ne laissant que 0,1 cm<sup>3</sup> de résidu à l'hydrosulfite. Rendement en O<sub>2</sub> libre 98,5 0/0; le photooxyde ne retient sensiblement pas de solvant.

*Dissociation à la température ordinaire. 1° Expériences en tubes scellés sous vide.* — Ces expériences ont été instituées pour permettre de recueillir et d'analyser le gaz dégagé. Le photooxyde, préparé extemporanément, était enfermé dans un tube où était fait un vide du millième de millimètre avant scellement. Ce tube portait une tubulure latérale obturée par une pointe effilée soudée intérieurement. Pour extraire le gaz, on soudait cette tubulure latérale à l'appareil à extraction en y disposant une masselotte près de la pointe de verre. On faisait le vide dans les canalisations et l'on brisait la pointe par un choc de la masselotte.

Après 30 jours à 20°, 0,0755 g de photooxyde avaient dégagé 2,13 cm<sup>3</sup> (0° et 760 mm) d'oxygène pur, soit un rendement de 54,6 0/0. Après 10 jours, 0,063 g avaient dégagé 0,84 cm<sup>3</sup> (0° et 760 mm) d'oxygène pur, soit un rendement de 25 0/0. Comme contrôle dans cet essai, on a terminé par une dissociation thermique du résidu; elle a donné 2,10 cm<sup>3</sup> (0° et 760 mm) d'oxygène pur, soit un rendement de 60 0/0. Au total, dans cet essai, il a été recueilli 85 0/0 d'oxygène. Enfin, après 40 jours, 0,0951 g avaient dégagé 3,92 cm<sup>3</sup> (0° et 760 mm) d'oxygène pur, soit un rendement de 78 0/0.

*2° Expériences sous pression.* — Ces expériences ont été faites pour voir si une contre-pression extérieure d'oxygène n'empêcherait pas la dissociation. Dans un essai préliminaire, un tube contenant un échantillon de photooxyde était enfermé dans une bombe en acier avec de l'oxygène sous dix atmosphères. Après dix jours à la température ordinaire, l'échantillon était aussi transformé que le témoin abandonné à l'air.

Un deuxième essai, effectué sous 135 atmosphères, a été complété par des pesées et une pyrolyse. La nécessité, pour l'étanchéité des joints, d'opérer dans un récipient de petit calibre n'a pas permis d'éviter à nos tubes le contact des parois d'acier et de leur graissage, il en résulte une petite incertitude sur les pesées; mais incertitude qui n'entame pas la netteté des conclusions, comme on va le voir. 0,0459 g de photooxyde ont été soumis à l'oxygène comprimé, en même temps que 0,0365 g de diphényldiméthoxyanthracène. La pression intérieure, indiquée par un manomètre, n'a pas subi de diminution appréciable pendant les 33 jours qu'a duré l'essai. A la fin, le photooxyde avait diminué de 0,0014 g, alors que le témoin, conservé à l'air libre, avait perdu 0,0020 g pour un poids initial de 0,0460; pendant ce temps le corps anthracénique avait gagné 0,0004.

On a soumis à la pyrolyse les deux échantillons de photooxyde

et le corps anthracénique qui avait été exposé à la pression d'oxygène. Le corps anthracénique n'a pas dégagé de gaz et par suite n'avait pas formé de photooxyde: le léger gain de poids constaté est attribuable soit à une petite souillure, soit à une oxydation banale. Comme le photooxyde était exposé à la même cause de variation de poids, il est rationnel de corriger de la même valeur la diminution de poids notée, qui deviendrait  $0,0014 + 0,0004 = 0,0018$ , c'est-à-dire très rapprochée de celle du photooxyde témoin conservé à l'air, soit 0,0020 pour un poids initial voisin: les écarts sont dans la limite des erreurs de pesée.

Les deux échantillons de photooxyde ont dégagé de l'oxygène à la pyrolyse dans les proportions suivantes:  $0,45 \text{ cm}^3$  pour  $0,0400 \text{ g}$  du produit soumis à la pression et  $0,32 \text{ cm}^3$  pour  $0,0378 \text{ g}$  du témoin, soit respectivement 21 et 16 0/0 de la théorie. Il semblerait ainsi que la dissociation à froid ait été un peu plus lente sous pression d'oxygène. Cependant l'écart trouvé n'est pas assez grand pour que l'on puisse être affirmatif à cet égard. Pour conclure avec sécurité à un ralentissement, il faudrait inslituer une série d'essais que nous n'avons pas cru devoir entreprendre pour le moment, l'expérience ayant été très explicite en ce qui concerne la question d'un équilibre de dissociation: la pression de 135 atmosphères est certainement très éloignée de la pression d'équilibre, si celle-ci existe. Pour pousser plus loin cette étude et obtenir des différences nettes, il aurait fallu comprimer l'oxygène beaucoup plus haut que 135 atmosphères, au moins à 500 atmosphères; nous y avons provisoirement renoncé, à cause des difficultés de réalisation. Il nous paraît d'ailleurs peu vraisemblable, vu l'affinité de l'oxygène pour le carbone, qu'un peroxyde organique puisse avoir une tension de dissociation atteignant l'ordre de grandeur de 500 atmosphères ou plus.

Dans ce cas, le ralentissement de la dissociation par une contrepression d'oxygène, s'il venait à être confirmé, aurait sa cause dans un mécanisme autre que la réaction inverse.

3<sup>o</sup> *Expériences en manomètre, vitesse de la dissociation.* — On a enfermé  $0,092 \text{ g}$  de photooxyde, préparé au moment même, dans le réservoir d'une chambre barométrique formée d'un tube deux fois recourbé et terminé par un renflement. Au départ on fait le vide au millième de millimètre, puis on fait des lectures périodiques de niveau, avec les corrections habituelles de température et de pression. Les variations du niveau du mercure entraînent des changements du volume de la chambre barométrique; il en est tenu compte dans les calculs grâce à un calibrage approprié.

Les résultats sont montrés par le graphique de la figure 1, où les temps sont en abscisses et les volumes d'oxygène dégagés en ordonnées.

Avec les mêmes valeurs on a calculé pour un certain nombre de points le facteur K de l'équation des réactions monomoléculaires, tableau I.



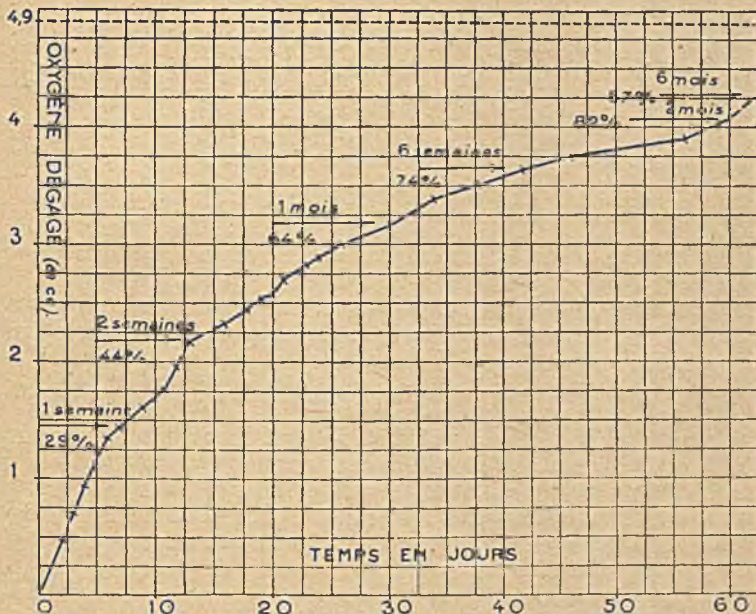


Fig. 1. — Dissociation spontanée à froid du photooxydiphényl-9.10-diméthoxy-1.4-anthracène

$t$	$v$	$K$
2	0,45	0,021
3	0,70	0,022
4	0,92	0,022
5	1,13	0,022
6	1,35	0,023
7	1,44	0,021
9	1,62	0,019
11	1,76	0,018
12	1,96	0,018
13	2,16	0,019
16	2,33	0,0175
18	2,45	0,017
24	2,87	0,016
30	3,15	0,015

TABLEAU I. — Valeurs du facteur  $K$  calculées (logarithmes vulgaires) pour diverses durées de l'expérience, d'après l'équation

$$K = \frac{\log V - \log (V-v)}{t}$$

$V$  = volume théorique d'oxygène en  $\text{cm}^3$

$v$  = volume dégagé

$t$  = temps en jours.

#### *Action du photooxyde sur le tétraphénylnaphtacène.*

On a scellé sous vide une solution en benzène ( $5 \text{ cm}^3$ ) de  $0,05 \text{ g}$  de photooxyde et  $0,016 \text{ g}$  de tétraphénylnaphtacène, soit 4 molécules de photooxyde pour 1 molécule d'hydrocarbure; un témoin

de même concentration en tétraphénylnaphtacène a été enfermée sous vide également. Après 1 mois à l'obscurité le premier tube manifestait la coloration rose du corps naphtacénique avec une intensité comparable à celle du témoin, alors que s'il y avait eu simple transfert d'oxygène activé, la coloration rose aurait disparu vers le dixième jour : donc pas d'action apparente.

#### *Action du photooxyde sur l'hydrogène gazeux.*

Dans deux tubes barométriques on introduit de l'hydrogène purifié, à une pression voisine de la normale ; dans l'un on avait introduit 0,1035 de photooxyde pour un volume de l'ordre de 15 cm<sup>3</sup>. Le volume gazeux du tube à photooxyde augmente, au lieu de diminuer, comme il en serait arrivé au cas d'une combinaison de l'oxygène « naissant » avec l'hydrogène (H<sub>2</sub>O ou H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) : donc pas d'action apparente.

Cette expérience et la précédente ne sont concluantes que pour le gros du phénomène : elles indiquent qu'il n'y a pas eu d'action massive de l'oxygène libéré, le seul point qui nous intéressait pour le moment. Mais elles sont muettes sur l'éventualité d'une faible action ; s'il y avait lieu, celle-ci devrait être recherchée par une autre technique.

#### *Action du photooxyde sur la plaque photographique.*

La poudre de photooxyde, préalablement desséchée, est déposée à l'obscurité complète directement *sur la gélatine* d'une plaque sensible. En révélant le cliché au bout de 48 heures on observe des taches nettes, alors que la plaque témoin ayant reçu le diméthoxydiphénylanthracène non photooxydé est restée vierge.

Le même essai avec dépôt *sur le côté verre* a donné encore des taches aussi nettes, mais peut-être moins fortes que les précédentes.

On a recommencé avec des poses beaucoup plus longues (48 jours) et des résultats similaires.

Comme contrôle, on a exposé pendant la même longue durée, mais exclusivement sur la face gélatine, les photooxydes suivants : mésodiphénylanthracène, tétraphénylnaphtacène, diméthoxy-2.6-diphényl-9.10-anthracène. Aucun d'eux n'a donné de taches.

Enfin, pour écarter l'action d'une luminescence, on a enveloppé un peu de photooxyde dans du papier noir, celui qui sert à protéger les plaques elles-mêmes, puis on l'a mis sur le côté gélatine ; des taches étaient très visibles après treize jours et huit jours. C'était la preuve d'une diffusion d'une vapeur ou d'un gaz actifs sur la couche sensible.

#### *Expériences de luminescence.*

Le photooxyde est spontanément luminescent à la température ordinaire. Cependant la lueur est faible : elle n'est perceptible qu'après un assez long repos des yeux à l'obscurité, au moins 20 minutes. Beaucoup plus visible est la luminosité en solution, où



tous les points de la masse sont émetteurs sans se masquer mutuellement. Enfin à la température de 80° l'intensité lumineuse augmente considérablement et le séjour préalable à l'obscurité n'est plus nécessaire pour voir le phénomène.

*Diméthoxy-1.8-anthraquinone*,  $C_{16}H_{12}O_4$ . — On méthyle la dihydroxy-1.8-anthraquinone (chrysozine) par le procédé décrit ci-dessus; le rendement est de 80 0/0. Aiguilles jaunes, fondant instantanément à 223-224° [219°: D.R.P. (9); 221°, Fischer et Gross (10)].

*Diphényl-9.10-dihydroxy-9.10-dihydro-9.10-diméthoxy-1.8-anthracènes (diquinols diphénylés) stéréoisomères*,  $C_{28}H_{24}O_4$ . — On phényle par le bromure de phénylmagnésium l'antraquinone précédente. Comme pour toutes les opérations similaires, il faut opérer énergiquement en faisant tomber le produit en solution toluénique bouillante dans une solution toluénique concentrée et chaude du réactif de Grignard. Il apparaît d'abord une coloration rouge, fugace, qui tourne au vert clair; on chauffe vers 100° pendant 1 heure et demie. On purifie par cristallisation dans 30 parties de benzène. Pour un gramme de quinone, dissoute dans 100 cm<sup>3</sup> de toluène et traitée par un magnésien concentré (1 g Mg, 7 g C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br, 35 cm<sup>3</sup> éther, puis, après concentration 10 cm<sup>3</sup> toluène), on obtient 1,35 g de produit brut, soit 80 0/0 environ, et 1 g environ de produit purifié (mélange des stéréoisomères), soit 60 0/0.

La séparation des isomères se fait en épuisant par l'acétone à froid les cristaux purifiés, la forme en octaèdres reste comme résidu. Les premières liqueurs acétoniques, qui contiennent le plus de forme en aiguilles sont évaporées et le résidu est purifié dans le benzène par chaud et froid. Les résidus des autres fractions acétoniques sont rassemblés et soumis au même traitement que le produit primitif.

*Isomère en octaèdres*. — Corps incolore, fondant instantanément à 271-272°, peu soluble dans les solvants usuels. Composition: C = 79,09 0/0 et H = 5,71 0/0; théorie pour  $C_{28}H_{24}O_4$  = 79,20 et 5,70.

*Isomère en aiguilles*. — Corps incolore, fondant instantanément à 306-307°, assez soluble dans les solvants: éther, benzène et surtout acétone. Composition: C = 79,12 0/0 et H = 5,62 0/0.

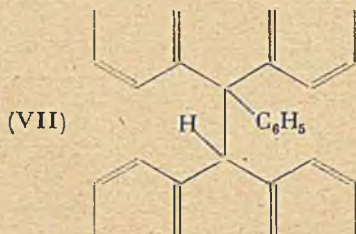
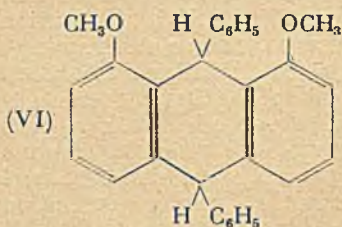
Le mélange des deux fond dans un intervalle mal défini vers 250-260°.

Tous les deux se réduisent facilement en donnant l'antraquinone correspondant.

*Diphényl-9.10-diméthoxy-1.8-anthracène* ( $C_{28}H_{22}O_2$ ), III. — On le prépare comme l'isomère 1.4 et on le purifie dans un mélange benzène 1, acide acétique 3. Le corps est en tables jaune pâle, fondant instantanément à 212-213°, très soluble dans le benzène, le sulfure de carbone et l'éther, peu soluble dans l'acide acétique et l'alcool. La solution sulfocarbonique a une coloration plus prononcée que les autres. Il est à signaler que, contrairement à ce qui a lieu pour ses isomères, les solutions de ce corps n'ont qu'une fluorescence peu marquée, visible seulement soit au foyer

d'une lentille sous éclairage solaire, soit directement à l'arc électrique. Composition: C = 86,13 0/0, H = 5,73 0/0; théorie pour  $C_{28}H_{22}O_2$ : 86,12 et 5,68.

*Hydrures.* — Quelques essais de déméthylation par l'acide bromhydrique n'ont pas abouti. Avec l'acide iodhydrique gazeux ou en solution aqueuse saturée, on a obtenu deux produits incolores, dont les cristaux ne retiennent pas de solvant. On aurait pu les considérer comme les deux dihydrures diastéréoisomères, VI; mais l'un d'eux seul (fus. instantanée: 229-230°) a la composition requise: C = 85,53 0/0, H = 6,26 0/0; théorie pour  $C_{28}H_{24}O_2$ : 85,67 et 6,17. La composition du second (fus. instantanée: 189-190°) se rapproche de celle d'un produit formé par hydruration,



mais avec doublement de la formule et perte d'un phényle par deux molécules, VII par exemple: C = 84,70 et 84,89 0/0, H = 6,05 et 6,20; théorie pour  $C_{50}H_{42}O_4$ : 84,95 et 5,99. S'il en était ainsi ce deuxième corps serait un dérivé du mésotétrahydrodianthranyle.

*Photooxydiphényl-9.10-diméthoxy-1.8-anthracène* ( $C_{28}H_{22}O_4$ ). — En sulfure de carbone, comme ceux de ses isomères que nous avons étudiés, le corps diméthoxylé-1.8 est très altérable à la lumière. Même par temps couvert, au mois de décembre, la solution sulfo-carbonique à 0,5 g par litre brunit en peu de temps avec formation de résines.

En éther le photooxyde se forme bien, mais avec une extrême lenteur; l'irradiation a duré 5 jours (en décembre). Une telle préparation n'est possible que parce que l'anthracénique reste inaltéré dans ce deuxième solvant. Le peroxyde se dépose cristallisé sur les parois, où on le récolte chaque jour. C'est une poudre teintée en rouge par une impureté dont il a été impossible de la séparer, à cause de son insolubilité dans l'éther. Tel quel, ce produit brut se dissocie vers 215° en donnant un rendement de 72 0/0 en oxygène libre. Le résidu, chauffé sous haut vide, sublime en cristaux identiques à ceux de l'anthracénique initial.

L'addition de sulfure de carbone, à raison de 10 0/0 en volume, raccourcit considérablement la durée de la photooxydation en la ramenant à moins d'une demi-heure, mais en diminuant le rendement par formation de résines.

*Diméthoxy-1.5-anthraquinone* ( $C_{16}H_{12}O_4$ ). — On l'a préparée comme son isomère-1.8 par méthylation de la dihydroxy-1.5-anthraquinone (anthrarufone); le rendement est de 75 0/0.



Aiguilles jaunes fondant instantanément à 241-242°. [236-238° : Attree et Perkin (6); 241° : de Barry-Barnett et Goodway (11); 232-234° : Freund et Achenbach (12); 236° D.R.P. (9)].

*Diphényl-9.10-dihydroxy-9.10-dihydro-9.10-diméthoxy-1.5-anthracène* (diquinol),  $C_{28}H_{24}O_4$ . — La technique est la même que pour les diquinols diméthoxylés 1.8, mais ici on n'a isolé qu'un seul corps, avec un rendement de 60 0/0, après purification dans 20 parties de benzène. Le produit est en tables incolores, retenant une molécule de solvant et fondant instantanément, après chauffage sous vide, à 225-226°. Composition : perte de poids sous vide à 100° : 15,91 0/0 : théorie pour une molécule de benzène : 15,54. Composition : C = 79,80 0/0 et H = 5,72 0/0; théorie pour  $C_{28}H_{24}O_4$  = 79,20 et 5,70.

*Diphényl-9.10-diméthoxy-1.5-anthracène*,  $C_{28}H_{22}O_2$ , IV. — On le prépare comme ses isomères en le purifiant ensuite dans 40 parties d'un mélange à parties égales de benzène et acide acétique; le rendement est de 85 0/0. Il est en prismes jaunes fondant instantanément à 284-285°; ses solutions ont une fluorescence bleue. L'acide iodhydrique gazeux est sans action. Composition : C = 85,88 0/0 et H = 5,67 0/0; théorie pour  $C_{28}H_{22}O_2$  = 86,12 et 5,68.

*Photooxydiphényl-9.10-diméthoxy-1.5-anthracène*,  $C_{28}H_{22}O_4$ . — Ce corps n'a pas été obtenu malgré de nombreuses tentatives d'irradiation dans le sulfure de carbone, l'éther, le benzène et dans des mélanges en proportions variées de sulfure de carbone et d'éther. Déjà au bout de trois minutes dans le sulfure de carbone il apparaît des résines; au contraire le produit reste inaltéré pendant 7 jours d'irradiation dans l'éther. Nous nous proposons de reprendre cette préparation sur d'autres données.

*Diméthoxy-2.6-anthraquinone*,  $C_{16}H_{12}O_4$ . — Elle a été préparée elle aussi par méthylation de la dihydroxy-2.6-anthraquinone (ac. anthraflavique); le rendement est de 95 0/0. Aiguilles jaunes fondant instantanément à 256-257° [247-248° : Schunk et Roemer (13); 250° : D.R.P. (9)].

*Diphényl-9.10-dihydroxy-9.10-dihydro-9.10-diméthoxy-2.6-anthracène* (diquinol),  $C_{28}H_{24}O_4$ . — Pour ce quinol la phénylation doit être plus modérée que pour les autres, sinon il y a passage à l'hydrocarbure diméthoxylé (\*): on se contente d'un chauffage à 70° pendant une heure. Le rendement est relativement faible, 50 0/0, mais si l'on a en vue la préparation du diphényldiméthoxyanthracène on peut en récupérer dans des proportions non négligeables, 20 0/0, en soumettant les huiles résiduelles au traitement par l'iodure: on obtient ainsi à la fois l'hydrocarbure préformé et celui qui provient de la transformation des restes de quinol. La purification habituelle au benzène doit être complétée par un lavage au dioxane qui élimine une matière colorante jaune, sans doute l'hydrocarbure diméthoxylé. Le produit est en cristaux incolores, fondant de manière peu nette vers 238°; le produit

(\*) Pour les raisons de cette production d'hydrocarbures accompagnant la formation des quinquols, voir un travail approfondi d'ALLEN et BELL (16).

jaunit à partir de 150°. Ce corps retient fortement les solvants : le dioxane se fixe en proportions un peu supérieures à une molécule (21,95 0/0; théorie pour une molécule de dioxane : 17, 19) et il ne part qu'à 150° sous vide, avec notable décomposition. Cristallisé en acétone, le produit perd 22,05 0/0 de son poids à 100° (théorie pour 2 molécules d'acétone : 21,5 0/0); après élimination du solvant, il fond instantanément à 241-242°.

*Diphényl-9.10-diméthoxy-2.6-anthracène*,  $C_{28}H_{22}O_2$ , V. — Le rendement de la préparation est de 70 0/0, après purification dans 10 parties de benzène. Le corps est en prismes jaunes et fond instantanément à 256-257°. Comme ce point de fusion est identique à celui de l'antraquinone diméthoxylée initiale, on a déterminé le point de fusion du mélange et constaté une dépression de l'ordre de 20°. Les solutions sont fortement fluorescentes. Composition : C = 86,48 0/0 et H = 5,69 0/0; théorie pour  $C_{28}H_{22}O_2 = 86,12$  et 5,68.

*Photooxydiphényl-9.10-diméthoxy-2.6-anthracène*,  $C_{28}H_{22}O_4$ . — Par irradiation en sulfure de carbone le produit se résinifie et en éther il reste inaltéré. On a réussi à former le photooxyde en solution à 1 g par litre dans un mélange de sulfure de carbone 90 et éther 10 en volumes; on arrête l'action de la lumière avant la fin de la photooxydation pour éviter d'avoir trop de résine (environ 1 heure et demie) : le rendement a été de 50 0/0 seulement en produit brut. Après purification dans le sulfure de carbone, le produit se présente en prismes incolores; dans l'éther, où il est peu soluble, il se dépose en petits cubes. Il ne retient pas de solvant.

La dissociation thermique a lieu à 170°-180°, dégage 97 0/0 d'oxygène libre et laisse comme résidu l'hydrocarbure diméthoxylé sensiblement pur.

## BIBLIOGRAPHIE.

- (1) Ch. DUFRAISSE, L. VELLUZ et M<sup>me</sup> L. VELLUZ, *C. R.*, 1939, **208**, 1822.
- (2) Ch. DUFRAISSE, L. VELLUZ et M<sup>me</sup> L. VELLUZ, *C. R.*, 1939, **209**, 516.
- (3) Ch. MOUREU, Ch. DUFRAISSE et C.-L. BUTLER, *C. R.*, 1926, **183**, 101.
- (4) Ch. DUFRAISSE, *Bull. Soc. Chim.*, 1933, **53**, 829.
- (5) M. LUCIUS et BRUNING, *D. R. P.*, 242.379.
- (6) G.-F. ATTREE et A.-G. PERKIN, *Chem. Soc.*, 1931, 165.
- (7) K. LAGODZINSKI et A. BUGEAC, *Ber.*, 1895, **28**, 117.
- (8) Ch. DUFRAISSE et L. VELLUZ, *C. R.*, 1941, **212**, 270.
- (9) M. LUCIUS et BRUNING, *D. R. P.*, 1904, 167.699.
- (10) O. FISCHER et H. GROSS, *J. prakt.* (2), 1911, **84**, 382.
- (11) E. DE BARRY-BARNETT et N. F. GOODWAY, *Ber.*, 1930, **63**, 3049.
- (12) M. FREUND et F. ACHENBACH, *Ber.*, 1910, **43**, 3260.
- (13) E. SCHUNK et H. ROEMER, *Ber.*, 1876, **9**, 383.
- (14) Ch. DUFRAISSE et M. GÉRARD, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1937, **4**, 2055.
- (15) Ch. DUFRAISSE et R. PRIOU *C. R.*, 1937, **204**, 127.
- (16) C. F. H. ALLEN et Alan BELL, *Am. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 2408.

(Paris, Collège de France,  
Laboratoire de Chimie organique.)

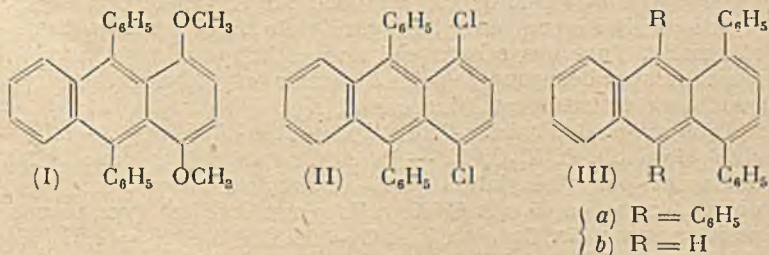


N° 22. — L'union labile de l'oxygène au carbone. Photooxydes d'anthracènes bisubstitués en 1-4, par MM. Charles DUFRAISSE et Léon VELLUZ.

(7.8.41.)

On a préparés les photooxydes de corps anthracéniques chlorés ou phénylés en 1.4 : diphényl-9.10-dichloro-1.4-anthracène, tétraphényl-1.4.9.10-anthracène et diphényl-1.4-anthracène. Aucun d'eux ne s'est montré plus facilement dissociable que le photooxyde non substitué en 1 et 4. Il en est conclu que la propriété mobilisante exercée sur l'oxygène par les méthoxyles en 1 et 4 ne doit pas être rapportée à leur électro-négativité, pas plus qu'à leur action affaiblissante sur la quatrième valence des mésocarbonnes, mais plutôt à leur influence sur l'état mésomère de la molécule.

Ce travail a pour objet de rechercher si des substituants autres que le méthoxyle ne jouiraient pas, comme ce dernier quand il est en positions 1 et 4, I, du pouvoir de mobiliser l'oxygène des photooxyanthracènes (1 et I bis). Nous nous sommes adressés à deux substituants: le chlore et le phényle, qui permettaient de mettre en relief deux sortes d'influences, celle de l'électronégativité et celle du relâchement des liaisons en méso. On pouvait attendre, en effet, de l'électronégativité une action répulsive vis-à-vis de l'oxygène, d'où un décrochement plus facile de cet élément: s'il en était ainsi, le chlore, II, abaisserait la température de dissociation du photooxyde. Il en serait de même si l'on réussissait à rendre moins solide l'union de l'oxygène au carbone méso. Un pareil effet devrait être attendu de la substitution par les phényles, III, en raison de l'analogie avec ce qui passe chez les triarylméthyles, puisque, d'une part, le carbone méso est un véritable carbone triarylméthylrique (2), et que, d'autre part, les phényles en para affaiblissent la quatrième valence du carbone triphénylméthylrique au point de rendre intégralement dissociable à froid



l'hexadiphényléthane. Sans doute, dans les anthracènes diphénylés en 1.4, les phényles sont en ortho et non en para, vis-à-vis des carbonnes triarylméthylriques, mais les deux positions ont bien

souvent des répercussions analogues sur la mobilité des groupements.

L'expérience n'a pas confirmé ces vues : le chlore ni le phényle en 1.4 n'ont le pouvoir de rendre plus labile l'oxygène des photoxanthracènes : leur influence serait même plutôt de sens opposé.

Il s'ensuit que la curieuse propriété mobilisante exercée vis-à-vis de l'oxygène par les méthoxyles ne doit pas être rapportée à leur électronégativité, non plus qu'à leur action affaiblissante sur la quatrième valence des mésocarbones. Nous nous préoccupons de rattacher cet effet à la notion de mésomérie.

#### PARTIE EXPÉRIMENTALE.

*Acide [hydroxy-2'-chloro-5'-benzoyl]-2-benzoïque*,  $C_{14}H_9O_4Cl$ . — Il a été obtenu, suivant la technique de Ullmann et Conzetti (3), par condensation de l'anhydride phtalique sur le *p*-chlorophénol. On purifie dans 30 parties de benzène : rendement 56 0/0 en cristaux incolores, fondant instantanément à 201-202°. [202° : Ullmann et Conzetti (3)].

*Hydroxy-1-chloro-4-anthraquinone*,  $C_{14}H_7O_3Cl$ . — Il s'en forme quand on cyclise, suivant les mêmes auteurs, l'acide précédent par l'acide sulfurique. Néanmoins ayant rencontré quelques difficultés à mettre au point la technique, nous avons donné la préférence au procédé de Waldmann (4) qui revient à faire en un seul temps la condensation et la cyclisation, et qui donne sans peine un rendement de 50 0/0. Purifié dans l'acide acétique, le produit se présente en aiguilles jaune orangé fondant instantanément à 193-194° [193° : Ullmann et Conzetti (3); 193-194° : Waldmann (4)].

*Dichloro-1.4-anthraquinone*,  $C_{14}H_6O_2Cl_2$ . — On remplace l'oxydryle par un chlore dans la quinone précédente en la traitant par  $PCl_5$  à 160° pendant 3 heures (3). L'opération s'est montrée assez irrégulière : quand elle marche bien, elle donne un rendement de 50 0/0. Cristaux jaunes, fondant instantanément à 186-187° [187° : Ullmann et Conzetti (3)].

Avant d'utiliser cette méthode détournée, plutôt longue, nous avons passé un certain temps à essayer de mettre au point le procédé direct de Phillips (5), retouché par Kogan et Ganina (6), et qui consiste à condenser l'anhydride phtalique sur le *p*-dichlorobenzène. Pour des raisons qui nous échappent, nous n'avons réussi qu'avec beaucoup de peine à obtenir un produit convenable, mais avec un rendement inacceptable.

*Diphényl-9.10-dihydroxy-9.10-dihydro-9.10-dichloro-1.4-anthracène* (diquinol),  $C_{26}H_{18}O_2Cl_2$ . — Ce corps a été préparé comme les analogues par phénylation de la dichloroanthraquinone, avec un rendement de 45 0/0. Cristaux incolores fondant avec décomposition vers 215°. Composition : C = 71,37 0/0 et H = 4,29 0/0; théorie pour  $C_{26}H_{18}O_2Cl_2$  = 72,03 et 4,19.

*Diphényl-9.10-dichloro-1.4-anthracène*,  $C_{26}H_{16}Cl_2$ , II. — Produit de la réduction du diquinol par IK dans les conditions habituelles ; il se présente en aiguilles jaunes fondant à 178-179°. Composition :



C = 77,30 0/0, H = 4,04 0/0; théorie pour  $C_{26}H_{16}Cl_2$ : 78,15 et 4,04.

*Photooxy-diphényl-9.10-dichloro-1.4-anthracène*,  $C_{26}H_{16}Cl_2O_2$ . — On l'obtient par irradiation (une heure environ) en solution sulfocarbonique à 1 g pour 1.000  $cm^3$ . La purification est difficile: on n'a pas réussi à décolorer le produit. La dissociation a lieu à 195-200° avec un rendement en oxygène de 77 0/0, donc notablement inférieur à celui du photooxyde simple, non chloré, pour lequel Ch. Dufraisse et J. Le Bras avaient trouvé un rendement de 95 0/0 (7).

*Photooxytétraphényl-1.4.9.10-anthracène*,  $C_{38}H_{26}O_2$ . — Il se forme par irradiation (deux heures et demie) du tétraphényl-1.4.9.10-anthracène, III (R =  $C_6H_5$ ) (8), en solution sulfocarbonique à 1 g pour 1.500  $cm^3$ . On recristallise dans l'éther. C'est un corps incolore, dissociable à 200-210°, en dégageant 87 0/0 d'oxygène.

*Photooxydiphényl-1.4-anthracène*,  $C_{26}H_{18}O_2$ . — La photooxydation du diphényl-1.4-anthracène, III (R = H) (8), est très rapide: elle est terminée en un quart d'heure en solution sulfocarbonique à 1 g pour 1.500  $cm^3$ . Le produit est incolore et insoluble dans l'éther. Chauffé, il fond en bouillonnant vers 175°, mais sans dégagement gazeux appréciable: le résidu forme une résine brun rouge. Comme pour le photooxyde précédent, les phényles en 1.4 se comportent plutôt en stabilisateurs du photooxyde, puisque la température de décomposition est notablement plus haute que celle du photooxyanthracène simple [120° d'ap. Ch. Dufraisse et M. Gérard (9)].

#### BIBLIOGRAPHIE.

- (1) Ch. DUFRAISSE, M. et M<sup>me</sup> L. VELLUZ, *C. R.*, 1939, **208**, 1822.
- (1 bis) Ch. DUFRAISSE et L. VELLUZ, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 1942, **9**, 171.
- (2) Ch. DUFRAISSE, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1939, **6**, 428 et 438.
- (3) F. ULLMANN et A. CONZETTI, *Ber.*, 1920, **53**, 831.
- (4) H. WALDMANN, *J. prakt.*, 1931, **130**, 98.
- (5) MAX PHILLIPS, *Am. Chem. Soc.*, 1926, **48**, 3198.
- (6) I. M. KOGAN et T. N. GANINA, *Org. Chem. Ind.* (U. R. S. S.), 1936, **1**, 87.
- (7) Ch. DUFRAISSE et J. LE BRAS, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1937, **4**, 349.
- (8) Ch. WEIZMAN, E. BERGMANN et L. HASKELBERG, *J. Chem. Soc.*, 1939, 391 (\*).
- (9) Ch. DUFRAISSE et M. GÉRARD, *C. R.*, 1935, **201**, 428.

(Paris, Collège de France,  
Laboratoire de Chimie organique.)

(\*) Les échantillons nous ont été aimablement procurés par les auteurs, à qui nous adressons nos remerciements.

## N° 23. — A propos d'antériorités.

Quelques rectifications nécessaires; par L. PALFRAY

(2.12.1941.)

Dans la publication de recherches nouvelles, on se fait d'ordinaire un point d'honneur de bien situer la question et d'en marquer exactement l'état en citant les antériorités qui s'y rapportent, autant qu'a pu les faire connaître un examen tant soit peu attentif des grands recueils d'extraits. On excusera évidemment des lacunes provenant, par exemple, du fait que dans certains cas, un résultat, présenté incidemment, dans un mémoire, n'aura pas été détaché explicitement dans les Tables.

Par ailleurs, il y a parfois, dans les Extraits, des erreurs matérielles, les unes réjouissantes, les autres dommageables. Traduire « castor oil » par huile de castor, au lieu d'huile de ricin, manifeste quelque candeur, mais exprimer « potasse » par  $\text{CO}_3\text{K}_2$ , c'est attribuer à l'auteur une belle énormité. Présenter des résultats d'expériences en disant textuellement : j'ai fait ceci, j'ai fait cela, alors que ces résultats sont exposés en détail dans un travail qu'on ne cite pas et qui a été publié dans un grand recueil plusieurs années auparavant, c'est attirer à soi une priorité injustifiée.

Nous croyons donc légitime de rectifier ici quelques erreurs ou omissions relatives à quelques travaux sortis de notre laboratoire, autant pour marquer la priorité de nos publications, que pour redresser quelques erreurs de présentation qui pourraient nous faire taxer de sottise.

I. — Une note a paru aux Comptes rendus de l'Académie des Sciences, 1939, 209, 183 : SUR UNE MÉTHODE DE DOSAGE SOUS FORME D'AMMONIAC DE L'AZOTE DES AMIDES ET DES NITRILES, par L. Palfray, S. Sabetay et S. Rovira. Un extrait de cette note a été publié dans *Chemisches Zentralblatt*, 1940, II, 1057. L'extracteur écrit qu'on traite le corps azoté par  $\text{CO}_3\text{K}_2$  dans l'alcool benzylique (ou le glycérol). Or, notre texte porte explicitement qu'on emploie la POTASSE BENZYLIQUE à l'ébullition, ce qui, en allemand, devrait se traduire par BENZYLALKOHOLISCHE KALILAUGE ou K-BENZYLAT. Si quelqu'un essayait de reproduire notre réaction par l'emploi du carbonate de potassium, il la trouverait parfaitement inopérante, ce dont aucun chimiste averti ne serait étonné. Pour éviter désormais toute ambiguïté, nous proposons de toujours employer, le cas échéant, le terme de *potasse caustique* au lieu de potasse.

II. — Dans *Seifensieder Zeitung*, 1941, nous trouvons quatre courtes notes, pp. 108, 118, 132 et 141 sur les oxy-aldéhydes du type  $\text{R-O-CH}_2\text{-CHO}$ , avec les méthodes de préparation, les propriétés, le domaine d'utilisation. Impossible de croire qu'il ne s'agisse pas d'un travail original. Or, tous ces résultats ont été publiés par un élève de notre Laboratoire, qui en a fait l'objet de sa thèse de doctorat : Aldéhydes à poids moléculaire élevé dérivant des  $\alpha$ -oxy-acétals. M. Rotbart, *Annales de chimie*, 1934 [11], 1, 439-514.



III. — Dans le même périodique, sous la signature du même auteur, nous trouvons trois autres notes : sur les  $\alpha$  et  $\beta$ -ionols et quelques esters qui en dérivent : *Seifensieder Zeitung*, 1941, pp. 431, 441 et 449. Aucune indication ne permet de penser qu'ils aient déjà été préparés et étudiés. Or, nous avons publié à ce sujet une note aux Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences : *Hydrogénation catalytique de l' $\alpha$ -ionone;  $\alpha$ -ionol, etc.*, par L. Palfray, S. Sabetay et J. Kandel, *C. R.* 1936, **203**, 1376, et tous les détails de préparation ont été publiés dans la thèse de doctorat de J. Kandel, parue aux *Annales de chimie*, 1939, [11], **11** :  $\alpha$ -ionol, p. 113;  $\beta$ -ionol, p. 115; éthers et esters, pp. 129 à 138.

IV. — Dans un mémoire de *Helv. chim. Acta*, 1941, **23**, p. 586, Karrer, Geiger, Rueggér et Schwab, décrivent la préparation de l'alcool  $\beta$ -naphthyléthylrique primaire à partir du  $\beta$ -bromonaphtalène et de l'oxyde d'éthylène. A vrai dire, il y a ici une indication de source, mais très incomplète et, de plus, erronée. Une note de bas de page indique en effet : *Vgl. C. R.* **197**, 1130 (1937), sans nom d'auteur, sans titre. Or, le tome **197** des Comptes-Rendus a paru en 1933. A 1937, correspondent les tomes **204** et **205**. Si le nom d'auteur avait été donné, un simple recoupement eut réparé l'erreur. En réalité il s'agit d'une note sur l'alcool  $\beta$ -phényl-éthylrique primaire et le  $\beta$ -vinylnaphtalène. D. Sontag, *C. R.* 1933, **197**, 1130, reproduite et développée dans la thèse de doctorat de Mlle Sontag, insérée aux *Annales de chimie*, 1934, [11], **1**. Aux pages 407-413 se trouvent exposés tous les détails de la préparation reproduite par Karrer.

\* \* \*

Précisons d'ailleurs que ces divers travaux ont fait l'objet d'extraits parus au *Zentralblatt*.

Mlle Sontag, *Z. B.*, 1934, I, 544; M. Rotbart, *Z. B.*, I, 1934, 539 et II, 2063; J. Kandel, *Z. B.*, 1937, I, 4094 et 1939, II, 4459.

Ils ne sauraient donc passer pour avoir été insuffisamment publiés.

**N° 24 — Sur l'hydrogénation catalytique du cyanure de benzyle; par MM. FLUCHAIRE et F. CHAMBRET.**

(28.11.1941.)

Les auteurs ont hydrogéné le cyanure de benzyle en présence de nickel de Raney à la température ordinaire et sous la pression atmosphérique. Le rendement en  $\beta$ -phényléthylamine n'a pas dépassé 65 0/0.

Dans deux communications (1) (2), M. Paty a mentionné la transformation quantitative de l'acétonitrile et du cyanure de

benzyle respectivement en monoéthylamine et en  $\beta$ -phényléthylamine par hydrogénation catalytique en présence de nickel Raney, à température ordinaire et sous pression atmosphérique.

Ces travaux n'ont pas tardé à être cités dans la littérature chimique (3) (4) (5).

Surpris par le fait que le choix de conditions aussi simples ait permis d'obtenir une transformation quantitative en amine primaire, alors que de nombreuses recherches faites dans ce but n'avaient pas abouti à ce résultat (6) (7) (8) (9), nous avons repris l'étude de l'hydrogénation du cyanure de benzyle, à la lumière des communications de M. Paty.

Ces communications n'étant que des extraits des procès-verbaux de séances sont très succinctes. Elles indiquent simplement que l'hydrogénation est faite en une heure, à la température ordinaire et à la pression atmosphérique, en présence de nickel Raney. Elles ne font pas mention, entre autres, du mode de préparation du catalyseur, de sa proportion, de l'emploi d'un solvant, de l'appareil utilisé. Nous avons élaboré un mode opératoire que nous décrivons dans la partie expérimentale ci-dessous et que nous supposons s'approcher de celui de M. Paty.

Nos essais, résumés dans un tableau à la fin de cette note, n'ont pas abouti à un rendement supérieur à 65 0/0 de la théorie en amine primaire.

#### PARTIE EXPÉRIMENTALE.

1° *Appareillage.* — On effectue l'hydrogénation dans un réfrigérant à 5 boules en verre pyrex. La réfrigération est assurée par un courant d'eau traversant le tube à boules; la chambre extérieure constitue la chambre d'hydrogénation, dont la capacité est de 500. cm<sup>3</sup>. Cet appareil est disposé sur une machine à secousses qui l'agite perpendiculairement à son axe à raison de 300 cycles à la minute.

2° *Préparation du catalyseur.* — On introduit, par petites portions, 29,2 g d'alliage nickel-aluminium à 40 0/0 Ni (ou 39 g d'alliage à 30 0/0 Ni) dans 300 cm<sup>3</sup> (ou 390 cm<sup>3</sup>) de soude à 36° Bé; on laisse le tout pendant une demi-heure au bain-marie, puis lave une vingtaine de fois par décantation avec 300-400 cm<sup>3</sup> d'eau distillée chaque fois, jusqu'à neutralité à la phénolphtaléine des eaux de lavage.

On lave ensuite à plusieurs reprises avec 50 cm<sup>3</sup> d'alcool à 95° jusqu'à ce que la densité du décantat soit sensiblement la même que celle de l'alcool utilisé. Le dernier alcool est laissé sur le nickel. Chaque préparation ainsi effectuée renferme 11,7 g de nickel et une quantité d'alcool déterminée par différence.

3° *Description d'une opération type.* — Opération portant sur 11,7 g de cyanure de benzyle (1/10 de molécule).

On charge dans l'appareil le nitrile, le nickel baigné d'alcool préparé comme ci-dessus (11,7 g Ni) et on complète à 105 g la quantité d'alcool. On fait circuler dans le tube intérieur du réfri-



gérant un courant d'eau à 15°. On met la machine à secousses en marche, la chambre catalytique étant reliée à la source d'hydrogène, et on poursuit l'agitation aussi longtemps que l'hydrogène est absorbé.

Le tableau suivant résume la marche de l'opération.

Heure	Volume d'H <sub>2</sub> absorbé en cm <sup>3</sup>	
	Total	en 5 minutes
0 h	0	—
0 h 05	500	500
10	900	400
15	1200	300
40	2700	300
1 h	3700	250
15	4450	250
20	4650	200
25	4700	50
35	4720	10
55	4760	10
2 h	—	0

On vide le contenu du réfrigérant sur filtre à plis. On rince 3 fois le réfrigérant avec 50 cm<sup>3</sup> d'alcool et ces alcools sont employés successivement pour le rinçage du nickel sur le filtre. Les filtrats sont réunis. On lave encore le nickel avec 50 cm<sup>3</sup> d'alcool et on titre l'alcalinité du filtrat en présence de rouge de méthyle, ce qui demande 1,7 cm<sup>3</sup> HCl N/2 et correspond à 0,1 g d'amine primaire.

On distille ensuite l'alcool des solutions au bain-marie sans colonne. L'alcool distillé est titré par HCl N/2 en présence de rouge de méthyle. Il contient 0,365 g de NH<sub>3</sub>, correspondant à la formation de 4,5 g d'amine secondaire. Or, on verra que la distillation a fourni 4,2 g d'amine secondaire.

Le résidu de la distillation de l'alcool est transvasé dans un ballon de 20 cm<sup>3</sup> avec colonne Vigreux. Chauffag à feu nu. On distille :

1° Alcool.....	E.	76- 80°..	9,9 g	} de la théorie
2° Amine primaire ....	E.	72- 78°..	6,2 g soit 51,2 0/0	
3° Amine secondaire ....	E.	165-175°..	4,2 g soit 37,5 0/0	
4° Résidu .....			0,8 g	

4° *Autres essais.* — Nous avons effectué d'autres essais en faisant varier la proportion de catalyseur de 100 à 200 0/0 du poids de nitrile mis en œuvre, en employant des catalyseurs provenant d'alliages à différents titres en nickel, en utilisant de l'alcool absolu à la place de l'alcool à 95°, en opérant à 24-25° au lieu de 15° ou en élevant la concentration  $\frac{\text{nitrile}}{\text{solution}}$  de 10 à 20 et

32 0/0. Nous n'avons pas pu dépasser cette concentration de 32 0/0 parce que le mélange devient trop épais.

Le tableau suivant résume les essais les plus typiques :

N° Essai	Teneur en Ni de l'alliage utilisé	Proportion de catalyseur	Concentration nitrile solution	Température	Durée de l'hydrogénation	Rendements en amines		Résidu
						primaire	secondaire	
1	30 0/0	100 0/0	10 0/0	15°	2 h 50	52 0/0	33 0/0	8,5 0/0
2	40 0/0	"	"	"	2 h 25	51,2 0/0	31,2 0/0	6,9 0/0
3	"	"	"	"	2 h	51,2 0/0	37,5 0/0	6,8 0/0
4	"	200 0/0	"	"	1 h 10	47,9 0/0	34,8 0/0	6,0 0/0
5	"	100 0/0	"	"	4 h	47,1 0/0	35,7 0/0	6,8 0/0
6	"	100 0/0	"	24-25°	1 h 10	50,4 0/0	34,8 0/0	9,4 0/0
7	"	100 0/0	20 0/0	"	1 h 10	64,9 0/0	25 0/0	5,2 0/0
8	"	100 0/0	32 0/0	"	2 h 30	61,1 0/0	24,3 0/0	5,4 0/0

(L'essai n° 5 est le seul où le solvant était constitué par de l'alcool absolu).

NOTA. — Les amines primaires ont été redistillées sous la pression atmosphérique. Le point d'ébullition trouvé est de 198-200° (corr.) sous 744-748 m/m.

Le chlorhydrate préparé dans l'alcool absolu fond à 218° (corr.).

#### BIBLIOGRAPHIE.

- (1) M. PATY, *Bull. Soc. Chim. de France*, 1938, **5**, 1276.
- (2) M. PATY, *Bull. Soc. Chim. France*, 1940, **7**, 55.
- (3) R. PAUL, *Bull. Soc. Chim. France*, 1940, **7**, 325.
- (4) R. SCHRÖTER, *Ang. Ch.*, 1941, **54**, 256.
- (5) V. GRIGNARD, *Traité de Ch. Org.*, t. 13, p. 693.
- (6) H. ADKINS, *Reactions of Hydrogen with organic compounds*, p. 53.
- (7) G. MIGNONAC, *B. F.*, 638.550, du 9-12-26.
- (8) I. G. FARBENINDUSTRIE, *D. R. P.*, 648.297, du 19-5-1933.
- (9) SOCIÉTÉ DES USINES CHIMIQUES RHONE-POULENC, *B. F.*, 866.545, du 2-7-1940.

### ERRATA DU NUMÉRO PRÉCÉDENT

- P. 751 dans la formule de la 15<sup>e</sup> ligne lire : .....  $e^{-\frac{E_{\phi_p}}{RT}}$  ..... |A|<sup>m</sup>|B|<sup>n</sup>
- P. 756 dans les formules : remplacer <sup>1</sup> par le signe factorielle !.
- P. 757 à la 25<sup>e</sup> ligne lire :  $\log k = \log \alpha + \frac{1}{2} \log T + l \log T - \frac{E}{RT}$ .
- P. 762 deux dernières lignes lire : plus précisément pour nous que l'entropie est liée directement au logarithme de la probabilité etc...
- P. 767 6<sup>e</sup> ligne dans la formule, lire :  $\alpha_1$  au lieu de  $\alpha$ .
- P. 768 5<sup>e</sup> ligne lire :  $\Delta F^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger$ .
- P. 774 36<sup>e</sup> ligne lire : somme (As · |· Bs)...
- P. 775 bas de la page : remplacer M par  $\pi$ .
- P. 782 24<sup>e</sup> ligne lire : Choc désionisant de deuxième espèce.
- P. 783 dans la formule lire :  $\frac{\gamma}{\beta} \frac{1}{e^{k_1 T} - 1}$ .
- P. 799 2<sup>e</sup> formule lire :  $K_1 = \frac{k_3 k_1}{k_3} = k_1$ .
- P. 802 25<sup>e</sup> ligne lire : ... assimilée à 3(n - 2) vibrateurs (n étant le nombre d'atomes) ayant tous...
- P. 805 10<sup>e</sup> ligne lire : que le coefficient thermique ; au lieu de : que le rendement théorique.



# AVIS AUX AUTEURS

1° La Rédaction n'accepte, sous réserve de l'approbation de la Commission d'Impression, que les Mémoires originaux des Membres de la Société, rédigés en français, et dont la longueur ne dépasse pas 10 pages imprimées du Bulletin.

2° Les manuscrits doivent être dactylographiés, sans ratures, ni surcharges. Le texte ne doit occuper que le recto des feuillets et ne pas comporter d'abréviations.

3° Les Mémoires doivent obligatoirement être précédés d'un court résumé qui pourra servir au besoin d'extrait.

4° Les tableaux et graphiques ne doivent pas faire double emploi. La Commission d'Impression se réserve le droit de faire les suppressions nécessaires.

5° Les indications bibliographiques doivent comporter les noms d'auteurs suivis des initiales des prénoms, l'abréviation du titre du périodique adoptée dans le Bulletin de la Société Chimique (voir Documentation 1935, fascicule 1, page XIV *ter*) l'année, le tome et la page.

6° Il n'est fourni gratuitement aux auteurs qu'une épreuve en placards. La Rédaction n'est pas responsable des erreurs ou omissions que l'auteur n'aurait pas rectifiées. Seules sont acceptées les corrections imputables à l'Imprimeur ou celles qui n'entraînent pas un remaniement du texte imprimé.

7° Les épreuves supplémentaires sont à la charge des auteurs. Leur demande entraîne nécessairement un retard dans la publication du mémoire.

8° La mise en pages des Mémoires est laissée aux soins de la Rédaction. Il n'est en aucun cas fourni aux auteurs d'épreuves mises en pages. La Rédaction vérifie avec la plus grande attention si les corrections demandées par les auteurs ont été effectuées à l'imprimerie; elle se réserve cependant le droit de supprimer toute correction qu'elle juge inutile et de faire toute correction qu'elle juge indispensable.

9° La Rédaction demande aux auteurs de lui retourner les épreuves corrigées dans les 8 jours; les Mémoires ne présentant pas de difficultés particulières d'impression pourront ainsi être publiés dans un délai maximum de 3 mois.

10° Les notes correspondant à moins de quatre pages du Bulletin sont publiées, sous réserve de l'approbation de la Commission d'Impression, dans un délai maximum de six semaines, sauf pendant la période Août-Septembre. Les auteurs qui désirent bénéficier de cet avantage, doivent spécifier qu'il s'agit d'une Note. Le nombre de ces Notes est limité à une par auteur et par mois avec maximum de 6 notes par auteur et par année. Les clichés doivent être fournis par l'auteur en même temps que le texte de la note.

## RECOMMANDATIONS AUX AUTEURS

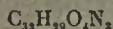
Les auteurs sont priés de ne développer leurs formules qu'au minimum, de les rassembler et de les disposer de manière à occuper le moins de place possible.

La Commission d'Impression se réserve d'adopter au besoin toute disposition des formules qui lui semblera plus favorable.

Dans les titres, indiquer pour les corps étudiés leur formule brute afin de permettre l'établissement d'un répertoire par formule.

Pour les analyses, donner uniquement les résultats en pour cent, sans le détail des pesées, sauf raisons particulières.

EXEMPLE :



Calc. C 73,95

H 5,63

N 8,09

P. M. 519

Tr. 73,92; 73,58

5,76; 5,45

8,24; 8,33

500

# SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

Reconnue d'Utilité Publique par Décret du 27 Novembre 1864

## Administration et Fonctionnement.

*Admissions, réclamations, renseignements, changements d'adresse (2 francs de timbres ou un coupon réponse international) et en général pour tout ce qui concerne l'Administration de la Société, s'adresser au SECRÉTAIRE GÉNÉRAL de la Société Chimique, M. R. DELABY, 4, Avenue de l'Observatoire, Paris (6<sup>e</sup>).*

*Mémoires, résumés des communications faites en séance, tirages à part, s'adresser au RÉDACTEUR EN CHEF de la Société Chimique, G. CHAMPETIER, 11, rue Pierre-Curie, Paris (5<sup>e</sup>).*

*Cotisations, comptabilité, s'adresser au TRÉSORIER de la Société Chimique, 11, rue Pierre-Curie, Paris (5<sup>e</sup>).*

## Cotisations des Membres de la Société.

Droit d'entrée : 20 francs (un seul versement). Cotisation annuelle : 250 francs pour les Membres résidant en France; (joindre 3 francs en plus si l'on désire la carte de Membre sociétaire); 335 francs en tarif n° 1, 365 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<sup>e</sup>);

Soit sous forme de chèque postal (Paris 280-28) portant l'indication : **Société Chimique de France**, 28, rue Saint-Dominique, Paris (7<sup>e</sup>).

Il n'est pas délivré de reçu, sauf sur demande spéciale accompagnée du montant du timbre du reçu et des frais d'envoi.

Prêre d'éviter à la Société les recouvrements postaux toujours onéreux et qui sont envoyés le 1<sup>er</sup> février aux membres n'ayant pas acquitté leur cotisation.

## Abonnements des personnes étrangères à la Société.

S'adresser aux dépositaires du *Bulletin* : MASSON et C<sup>ie</sup>, 120, boulevard Saint-Germain, Paris (6<sup>e</sup>). Tarif intérieur : 385 francs. Le numéro bimestriel de l'année en cours : 80 francs. Le numéro des années antérieures à 1939 : 34 francs.

**Prix pour l'Étranger : 515 francs (tarif n° 1) et 550 francs (tarif n° 2).**

## Prix de vente des publications de la Société Chimique de France

(Port en sus).

ANNÉES DU BULLETIN	VOLUME DES CONFÉRENCES		TABLES		
	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 décennie ou d'une collection.			1923 .....	38,4	45,5
			1924 .....	38,4	45,5
			1925-26 .....	46,3	51,5
			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
Série I. (1858-1874)..	chaque série ... 59 fr.	71 fr.	VOLUME DU (MONOGRAPHIQUE) (1908)		
Série II. (1875-1888)..			renfermant 40 portraits, en héliogravure, des anciens présidents et secrétaires généraux.		
Série III. (1889-1898)..	ensemble . 188	220	196 fr.	182 fr.	
Série IV. (1899-1906)..					
Série IV. (1907-1916) .....	526	620			
Série IV. (1917-1926) .....	468	516			
Série IV. (1927-1933) .....	670	750			
Collection complète .....	1.550	1.765			