

**BULLETIN**
DE LA
SOCIÉTÉ CHIMIQUE
DE FRANCE

MÉMOIRES

Secrétaire général de la Société :

R. DELABY,

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

Rédacteur en chef du Bulletin

G. CHAMPETIER,

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

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. 690 à 710
Mémoires (sommaire au verso)..... p. 653 à 748

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

MASSON ET C^o, DÉPOSITAIRES
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
420, boulevard Saint-Germain, Paris (6°)

SOMMAIRE DU N° 7-8

Extraits des procès-verbaux des séances.....	690
Rapport sur les comptes de l'exercice 1941 présenté par la Commission des Finances, composée de MM. DUCHEMIN, THESMAR, JOLIBOIS, O. BAILLY, Rapporteur. G. DUPONT, Président, et DELABY, Secrétaire général.....	707
Rapport sur l'activité du Bulletin de la Société Chimique de France durant l'année 1941.....	710

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

BAUDART (Pierre). Sur les acides gras polyéthyléniques de l'huile de foie « Carcharodon-Carcharias ».....	733
BERLANDE (A.). Recherches dans la série Δ_2 cyclohexénique. I. Mobilité de l'halogène dans les halogéno-3-cyclohexènes-1. Préparation synthétique de carbures Δ_2 cyclohexéniques et d'un bicyclohexényle. (<i>Suite et fin</i>).....	653
BEZIER (M ^{lle} Denise). Dosage des acides au moyen du thiosulfate...	667
BEZIER (M ^{lle} Denise). Dosage des acides au moyen de l'iodate.....	669
BIQUARD (M ^{lle} D.) et GRAMMATICAKIS (P.). Contribution à l'étude de l'absorption des phénylhydrazides de quelques diacides. II. Phénylhydrazides de l'acide phtalique.....	675
BUU-HOI et CAGNIANT (Paul). Sur un nouveau moyen commode pour préparer l'acide α -naphtoïque.....	725
BUU-HOI et CAGNIANT (Paul). Nouveaux exemples de réactions sensibles à l'empêchement dit « stérique ».....	727
CHAMPETIER (G.) et FOEX (M.). Estérification de la cellulose par les acides et les anhydrides d'acides en vapeurs.....	711
COLONGE (J.). Sur la préparation de l'éthyl-2-butène-1.....	730
DUQUÉNOIS (P.) et HAYRIYE AMAL. Action de l'isocyanate de phényle sur le méthylol-4-antipyrine.....	718
DUQUÉNOIS (P.) et HAYRIYE AMAL. Action du pentachlorure de phosphore et du chlorure de thionyle sur l'acide antipyrine-4-carboxylique.....	721
MONTIGNIE (E.). Action des oxydants sur les oxydes et les sulfures à la température ordinaire.....	654
MONTIGNIE (E.). Etude du tritellurure de phosphore.....	658
MONTIGNIE (E.). Les arséniures d'aluminium.....	739
PAJEAU (Roger). Déshydratations catalytiques en présence de sulfate de glucinium anhydre. Application de l'effet Raman à l'analyse d'un mélange de dibromobutanes.....	741
PATY (Marcel). Sur l'hydrogénation catalytique du cyanure de benzyle. Réponse à un mémoire de MM. Fluchaire et Chambret.....	745
PIERRON (Paul). Attaques des oxydes métalliques anhydres par le chlore à la température ordinaire.....	713
RUMPF (P.). Recherches sur des composés organométalliques. III. Contribution à l'étude des combinaisons obtenues par condensation des hydroxydes d'éthyl- et de dodécylmercure avec les mercapto-acides.....	661

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

Mémoire A. BERLANDE (*Suite et fin*).

Après le traitement habituel, on recueille :

A 70-80°, 1 à 2 g de cyclohexadiène-1.3;

A 130° environ, 4 à 5 g d'éthyl-3-cyclohexène-1, accompagné de chloro-3-cyclohexène-1 inaltéré;

A 132-134° sous 35 mm., 25 g environ de bicyclohexényle à peu près pur; soit un rendement de 75 0/0, par rapport au chlorocyclohexène mis en œuvre.

*Addition aux halogénures cyclohexéniques
de composés organomagnésiens.*

Au cours des 2 réactions magnésiennes mises en œuvre précédemment, on observe la formation de quantités souvent importantes de produits semi-solides, rappelant par leur aspect et leur solubilité assez faible dans l'éther, les produits d'addition observés dans de nombreuses autres réactions magnésiennes. Leur isolement n'a pu être réalisé; dans les conditions où ils apparaissent, et même à -15° , ils se détruisent partiellement avec mise en liberté d'halogénure magnésien. Le dosage du magnésien normal que renferme le milieu réactionnel, effectué par la méthode de Job et Reich, et par celle de Gilman, conduit à des résultats peu différents. Ces complexes présentent, d'ailleurs, un caractère magnésien atténué: CO_2 sec est sans action; l'eau les décompose, mais la réaction est peu vive, et elle fournit, sans addition d'acide, une liqueur limpide.

Il me paraît fort probable, bien que leur existence ne puisse être établie avec certitude, que les deux complexes signalés dans la 1^{re} partie de ce travail, le deuxième, notablement moins soluble dans l'éther que l'autre, prennent naissance dans les réactions que j'ai effectuées. Ils se détruiraient, en partie tout au moins, spontanément; pour le reste, grâce à l'action ionisante de l'eau, en donnant un halogénure magnésien et non un sel basique. J'ajoute qu'il ne s'agit pas d'une hypothèse destinée à expliquer certains résultats anormaux de la réaction magnésienne; la théorie ionique en rend compte.

- (1) GODCHOT, MOUSSERON et GRANGER, *C. R.*, 1934, **198**, 480. — (2) MARKOWNIKOFF, *Bull. Soc. Chim.*, 1905 [3], **34**, 220. — (3) SENDE-RENS, *C. R.*, 1912, **154**, 1169. — (4) CROSSLEY, *J. Chem. Soc. London*, 1904, **85**, 1422. — (5) HOFMANN et DAMM, *Schlesisches Kohlenforschungs-institut. Centr. Bl.*, 1926, **1**, 23. — (6) COURTOT et PIERRON, *Bull. Soc. Chim.*, 1929 [4], **45**, 288. — (7) Ch. PRÉVOST, *Ann. Chim.*, 1928 [10], **10**, 126. — (8) KIRRMANN, *Bull. Soc. Chim.*, 1930 [4], **47**, 834. — (9) TIFFENEAU, *C. R.*, 1914, **159**, 771. — (10) SPAETH, *Monatsch.*, 1913, **43**, 1965. — (11) URION, *C. R.*, 1934, **199**, 363. — (12) TRUFFAULT, *Bull. Soc. Chim.*, 1934 [5], **1**, 398. — (13) BRUNEL, *Ann. Chim.*, 1905, **6**, 273. — (14) KETZ et RICHTER, *Journ. f. prakt. ch.*, 1924, **111**, 273. — (15) BEDOS et RUYER, *Bull. Soc. Chim.*, 1931, **49**, 507. — (16) KNOEVENAGEL, *Ann. Chem.*, 1895, **289**, 168. — (17) F. H. CASE, *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, **55**, 2927.

N° 69. — Action des oxydants sur les oxydes et les sulfures à la température ordinaire; par E. MONTIGNIE.

(22.10.1941).

Dans deux mémoires précédents (1) (2), nous avons étudié l'action d'une solution diluée de permanganate sur les oxydes et les sulfures. Continuant l'étude de l'action des oxydants, nous avons pu constater, qu'en général, ceux-ci attaquent la plupart de ces composés dès la température ordinaire.

Nous étudierons successivement les oxydants suivants :

1° Brôme; 2° Solution alcaline de ferricyanure de potassium; 3° Solution de persulfate de potassium; 4° Solution alcaline d'argent; 5° Solution hydrosulfurique d'anhydride vanadique.

1° *Brôme.*

Étudions d'abord l'action du brôme sur les oxydes.

On connaît depuis longtemps déjà l'action du brôme sur les oxydes des métaux alcalins. Les oxydes des métaux alcalins-terreux et l'oxyde de magnésium sont progressivement attaqués en donnant des composés d'addition; ceci a lieu en particulier pour CaO et MgO. Dans le cas de l'oxyde de strontium, le composé d'addition est partiellement détruit avec formation de bromate de strontium. Pour l'oxyde de baryum, on obtient du bromate par suite de la décomposition de l'oxyde de brôme Br₂O, comme l'a montré Pierron (3). L'oxyde de bismuth Bi₂O₃ donne à la fois du bromure et de l'oxybromure; ce dernier se forme par l'action de l'oxyde de brôme sur l'oxyde de bismuth :



L'oxyde d'argent est attaqué partiellement avec dégagement de chaleur en donnant du bromure d'argent.

Le sesquioxyde de chrome Cr₂O₃, donne par agitation au bout de quelques jours un peu de bromure Br₃Cr.

Alors que le brôme ne réagit pas sur l'oxyde cuivrique, il se forme avec l'oxyde cuivreux Cu₂O, du bromure cuivrique. La réaction est limitée, l'oxyde cuivreux passe à l'état d'oxyde cuivrique et la réaction cesse.

L'anhydride arsénieux vitreux ou octaédrique réagit facilement en donnant une solution accompagnée d'un dégagement de chaleur; par refroidissement, il se dépose des cristaux d'anhydride arsénique :



On a donc une réaction analogue à celle du chlore sur le même anhydride. De même, l'anhydride antimonieux donne du bromure d'antimoine et de l'anhydride antimonique.

Les oxydes d'étain, de cobalt donnent partiellement naissance aux bromures correspondants.

L'oxyde mercurique jaune ou rouge est facilement attaqué par le brôme en donnant de l'hypobromite et du bromure mercu-

(1) E. MONTIGNIE, *Bull. Soc. Chim.*, 1939, 5-6, 1425. — (2) E. MONTIGNIE, *loc. cit.*, 1939, 5-6, 1191. — (3) PIERRON, *loc. cit.*, 1939, 6-6, 1054.

rique. L'hypobromite instable se transforme en bromate comme l'a montré Pierron (4).

Le tétr oxyde de vanadium V_2O_4 est attaqué avec formation de bromure de vanadium, on n'obtient pas de pentoxyde.

L'oxyde cérique est partiellement transformé en bromure.

Comme les oxydes d'arsenic et d'antimoine, les oxydes inférieurs du manganèse, MnO , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 sont rapidement transformés en bioxyde MnO_2 . De même, l'oxyde de plomb PbO donne l'oxyde PbO_2 brun rouge. Vauquelin avait déjà signalé cette action du brôme sur l'oxyde de plomb comme mode de préparation de PbO_2 .

Le bioxyde de tellure donne partiellement de l'anhydride tellurique.

Le brôme est sans action sur les oxydes d'aluminium, de fer, du nickel, de zinc, de titane, d'uranyle, de cuivre, de sélénium, de molybdène, de tungstène.

Par conséquent, dans l'action du brôme sur les oxydes à la température ordinaire, nous avons :

1° Certains oxydes qui sont transformés en bromures, oxybromures, bromates. Tels sont les oxydes : BaO , SrO , Bi_2O_3 , Ag_2O , Cr_2O_3 , Cu_2O , HgO , V_2O_5 , CeO_2 , pour lesquels il se forme transitoirement de l'oxyde de brôme Br_2O .

2° Certains oxydes donnent des oxydes supérieurs, tels sont : As_2O_3 , Sb_2O_3 , PbO , les oxydes inférieurs du manganèse.

3° Un bon nombre d'oxydes ne sont pas attaqués.

Étudions maintenant l'action du brôme sur les sulfures.

Le brôme réagit à la température ordinaire sur la plupart des sulfures en donnant du bromure de soufre et le bromure correspondant.

La réaction est plus ou moins vive; elle a lieu avec un dégagement notable de chaleur avec les sulfures suivants: mercure, bismuth, plomb, cadmium, fer, arsenic, étain, antimoine.

Pour un métal divalent R , la réaction générale est la suivante :



Certains sulfures ne sont attaqués qu'avec un faible dégagement de chaleur; ce sont les sulfures de molybdène, de vanadium, d'uranyle, de manganèse, de nickel, de cobalt.

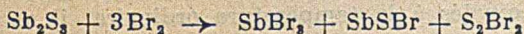
Avec le sulfure de vanadium on obtient le bromure BVr_3 :



Le sulfure de molybdène donne le bromure de molybdyle $MoOBr_2$ instable. Les sulfures de zinc, de tungstène, cuivreux ne sont pas attaqués par le brôme à la température du laboratoire.

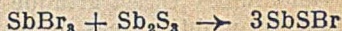
Certains sulfures donnent à la fois du bromure et du bromosulfure, par action secondaire du bromure formé sur le sulfure initial.

Le sulfure d'antimoine donne le bromosulfure $SbSBr$ composé rouge brun insoluble dans le sulfure de carbone, alors que le bromure d'antimoine y est bien soluble :



(4) PIERRON, *loc. cit.*, 1937, 4-11, 1773.

Ce bromosulfure provient de l'action secondaire du bromure d'antimoine sur le sulfure d'antimoine :



De même, le sulfure de bismuth Bi_2S_3 donne du bromure et du bromosulfure, le bromure domine dans la réaction.

De ces actions du brôme sur les oxydes et les sulfures nous pouvons conclure que d'une manière générale les sulfures sont pour la plupart attaqués par le brôme alors que les oxydes, en particulier ceux des 2^e et 3^e groupes des cations, ne réagissent pas avec ce métalloïde.

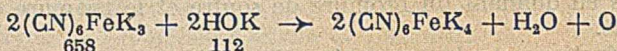
Cette attaque plus aisée des sulfures se manifeste également avec des oxydants tels que le ferricyanure de potassium, les persulfates alcalins, la solution alcaline d'argent.

2^o Solution alcaline de ferricyanure de potassium.

On connaît depuis longtemps déjà l'action d'une solution alcaline de ferricyanure de potassium sur les sulfures solubles. Cette réaction a été appliquée au dosage des sulfures solubles par Charlot (5) :

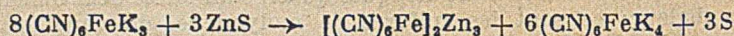


En utilisant la solution suivante correspondant à l'équation :



soit : Ferricyanure de potassium	12 g
Potasse caustique pure.....	3 g
Eau q. s. p.	500 cm ³

on obtient à froid une réaction très rapide avec la plupart des sulfures, en particulier avec ceux de bismuth, zinc, plomb. On a la réaction suivante :



Tous les sulfures sont attaqués dès la température du laboratoire en libérant tout leur soufre en même temps que se forme le ferrocyanure correspondant. Dans le cas des sulfures de cuivre et de molybdène, ces derniers donnent des composés rouge brun, ce sont les ferrocyanures de cuivre et de molybdène.

3^o Solution de persulfate de potassium.

La réaction d'oxydation est la suivante :



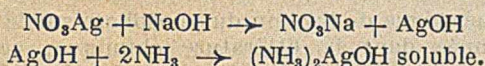
Elle est rapide pour les sulfures de cuivre, de fer, de manganèse, de cobalt, d'arsenic et d'antimoine. Les autres sulfures sont lentement oxydés à la température ordinaire; il se forme des

sulfates, sauf pour les sulfures d'arsenic, d'antimoine, d'uranyle, de molybdène, de tungstène, de vanadium qui donnent les oxydes correspondants.

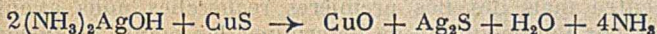
Dans le cas du sulfure d'argent on obtient d'abord du sulfate d'argent soluble qui catalyse la décomposition du persulfate en libérant de l'oxygène ozonisé bleuissant nettement le papier iodoamidonné. Il n'y a pas de formation de peroxyde d'argent.

4° Solution alcaline d'argent.

On emploie la solution suivante: on dissout 12 g de nitrate d'argent dans un litre d'eau, on ajoute 20 g de lessive de soude à 25 0/0 et 50 cm³ d'ammoniaque. On prélève 50 cm³ de cette solution à laquelle on ajoute 1 g de sulfure.



On observe une réaction très rapide avec les sulfures de cuivre de plomb, de zinc:



Il n'y a en solution ni argent ni autre métal; l'argent précipite sous forme de sulfure et on obtient l'oxyde correspondant.

Les sulfures de cuivre, de nickel, de cobalt donnent des solutions bleues de composés ammoniés.

Tous les sulfures réagissent à la température du laboratoire sur la solution alcaline d'argent en donnant du sulfure d'argent.

5° Solution hydrosulfurique d'anhydride vanadique.

On dissout à chaud 1 g d'anhydride vanadique dans 10 cm³ d'acide sulfurique concentré et on verse cette solution dans l'eau q. s. p. 100 cm³.

Nous n'étudions seulement que les sulfures non attaqués par les acides à la température ordinaire.

Les sulfures de plomb, de bismuth réagissent rapidement en réduisant l'anhydride vanadique en cation vanadyle bleu VO⁺⁺:



Les sulfures de cuivre et de nickel donnent presque instantanément le cation vanadique vert V⁺⁺⁺:



Les autres sulfures sont réduits très lentement en colorant la solution en bleu. La réaction est nulle pour les sulfures stannique, de tungstène et d'uranyle.

Comme nous venons de le constater les sulfures sont facilement décomposés, même par les oxydants faibles, surtout si l'on opère en milieu alcalin. En particulier, la solution alcaline d'argent les décompose tous avec formation de sulfure d'argent.

Conclusion. — L'action du brome sur les oxydes nous a montré qu'un certain nombre de ces composés ne réagissait pas, qu'il y avait pour d'autres une oxydation. Les sulfures sont géné-

ralement mieux attaqués par le brôme que les oxydes. Les solutions alcalines d'oxydants relativement faibles suffisent pour oxyder totalement les sulfures dès la température ordinaire.

Laboratoire de l'Auteur, 112, rue de Dunkerque, Tourcoing.

N° 70. — Etude du tritellure de phosphore; par E. MONTIGNIE.

(15.1.42.)

Étude du système tellure-phosphore. Obtention du tritellure. Ses propriétés. Comparaison avec les tellures d'arsenic et d'antimoine.

L'étude thermique de l'action du phosphore sur le tellure n'est pas mentionnée dans la littérature chimique; cependant on connaît les composés du tellure avec l'arsenic, l'antimoine, le bismuth, ces corps répondent à la formule M_2Te_3 ou $M = As, Sb, Bi$.

Nous nous sommes demandés pourquoi cette étude n'avait pas été tentée mais dès nos premières recherches nous avons été arrêtés par l'impossibilité de déterminer les points de fusion des mélanges de compositions variables dont nous voulions poursuivre l'étude méthodique. En effet, les composés obtenus chauffés à l'air libre perdent d'abord du phosphore sous forme de P_2O_5 puis il y a inflammation et on obtient un résidu de tellure. En chauffant en tube fermé, du phosphore blanc distille et il reste du tellure, sans que l'on puisse observer un point de fusion nettement défini.

Si on compare les points d'inflammation des différents mélanges on constate que l'on obtient un minimum 310° pour une teneur en phosphore de 8 0/0 et un maximum 330° correspondant à 13,95 0/0 de phosphore, c'est-à-dire pour le composé P_2Te_3 , tritellure de phosphore $P_2Te_3 = 444,87$. P 0/0 : 13,95. Pour les mélanges de compositions variables compris entre 0 et 8 0/0 de phosphore, il se dépose du tellure et du tellure. Le tellure entre en solution solide dans le tellure. De 8 à 13,95 0/0, il se déposerait du tritellure mêlé d'entectique. A 13,95 0/0 de phosphore apparaît le composé défini P_2Te_3 . Pour les teneurs supérieures on obtient du tellure et du phosphore non combiné.

Le tritellure de phosphore s'obtient facilement en chauffant en tube scellé à 320° pendant 1 heure du phosphore blanc avec du tellure pur pulvérisé, le phosphore étant en léger excès. On laisse refroidir lentement, on lave au sulfure de carbone et on sèche.

La méthode de préparation par action directe du phosphore rouge sur le tellure fondu est mauvaise; outre la perte de phosphore observée, on constate une dissociation notable du tritellure. Il est donc nécessaire d'opérer avec du phosphore blanc en tube scellé dans les limites de durée de chauffe et de température indiquées.

On peut encore obtenir le tritellure en chauffant vers 200° du bioxyde de tellure avec du phosphore rouge. Il se forme rapidement de l'anhydride phosphorique et du tellure :



Quand la réaction brutale est terminée, on introduit tout le contenu du petit creuset dans un tube scellé et on chauffe comme précédemment vers 330°, on obtient ainsi P₂Te₃.

Analyse : Trouvé	P	13,92	Te	85,95
Calculé P ₁ Fe ₁ =	444,87	13,95		86,05

P₂Te₃ est un composé noir, cassant, de densité 4,131 à 15°; insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le benzène, le sulfure de carbone.

Inaltérable à l'air sec, il se décompose lentement à l'air humide en libérant de la phosphine, PH₃.

Chauffé à l'air libre, il perd d'abord du phosphore sous forme de fumées blanches d'anhydride phosphorique, puis il brûle à 330° avec une flamme brillante en laissant un résidu de globules de tellure. En tube fermé, il se décompose sans inflammation en phosphore blanc qui distille et en tellure pur. Son point de fusion ne peut être déterminé par suite de sa décomposition. Le tritellurure de phosphore chauffé pendant 6 heures à 330° se dissocie en tellure et phosphore; on obtient du phosphore blanc et du phosphore rouge, un culot de tellure contenant un peu de tritellurure, du tritellurure non décomposé; la dissociation atteint 30 0/0 du produit; elle est fonction de la température et du temps de chauffe.

Le brome réagit violemment; l'eau de brome l'oxyde lentement à froid en donnant du bioxyde TeO₂.

L'iode en solution sulfocarbonique réagit dès la température ordinaire en donnant le tritellurure diiodé P₂Te₃I₂; nous étudierons plus loin cette réaction.

Le soufre réagit sur le tritellurure de phosphore en donnant du pentasulfure de phosphore et du tellure :

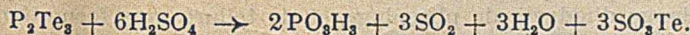


Le carbone, au rouge, libère d'abord du phosphore et laisse un résidu de tellure.

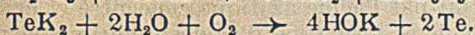
L'acide chlorhydrique ne réagit pas. L'acide azotique étendu l'attaque avec mise en liberté de phosphine :



L'acide sulfurique concentré et chaud le détruit en donnant de l'anhydride sulfureux et la solution se colore en rouge carmin par suite de la formation de sulfoxyde TeSO₃; par addition d'eau, il se sépare du tellure :



La solution aqueuse de potasse à 30 0/0 donne à chaud une coloration rouge violacée, due à la formation de tellurure de potassium, on obtient en même temps de l'acide phosphoreux; par addition d'eau on précipite du tellure et la coloration disparaît :



La solution aqueuse de carbonate de soude ne réagit pas; de même celle de cyanure de potassium.

P_2Te_3 réduit le permanganate de potassium, le bichromate en milieu sulfurique jusqu'au sel de chrome. Les sels ferriques sont réduits à l'état de sels ferreux, ceux de mercure à l'état de calomel puis en mercure. La solution d'azotate d'argent alcaline donne à chaud un précipité d'argent. La liqueur de Fehling est décolorée dès la température ordinaire. La solution aqueuse de persulfate de potassium est réduit à froid à l'état de sulfate.

Le tritellure de phosphore est donc un réducteur énergique.

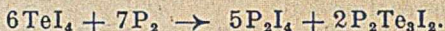
Mélangé au chlorate de potasse, il ne détone pas sous le choc du marteau. Il ne s'unit pas aux tellures pour donner des sels doubles comme dans le cas des séléniures de phosphore.

Nous avons dit plus haut que l'iode réagissait sur le tritellure; on obtient facilement une tellure diodé par addition d'iode en proportion théorique, l'iode étant en solution dans le sulfure de carbone; au bout de 2 ou 3 jours à la température du laboratoire, on observe une décoloration et on recueille un composé noir qui est le diiodure :

Analyse Trouvé	I 36,30
Calculé pour $P_2Te_2I_2$: 698,71	I 36,32

Ce composé est insoluble dans l'alcool, l'éther, le benzène, légèrement soluble dans le chloroforme et le sulfure de carbone.

On peut aussi l'obtenir en faisant agir le phosphore blanc en milieu sulfocarbonique sur le tétraiodure de tellure; on opère à la température du laboratoire en laissant en contact 7 ou 8 jours et en agitant de temps en temps. On observe la réaction suivante :



Le diiodure se sépare facilement de l'iodure de phosphore qui est très soluble dans le sulfure de carbone.

Nous avons essayé de faire agir le tellure précipité sur une solution sulfocarbonique de triiodure de phosphore; il y a décoloration assez rapide de la solution mais on n'obtient que du tétraiodure de tellure et de l'iodure de phosphore suivant l'équation :



Un essai de synthèse directe à partir du phosphore, du tellure et de l'iode a été tenté en chauffant à 300° pendant 3 heures en tube scellé. On constate que la réaction entre l'iode et le phosphore débute dès la température ordinaire; la réaction se poursuit suivant l'équation précédente et on n'obtient finalement qu'un mélange d'iodures de phosphore et de tellure sans formation de tritellure diodé.

Le diiodure est un composé noir bien cristallisé sous le microscope où il apparaît en petits prismes groupés. Il libère de l'iode dès la température ordinaire et redonne de ce fait, avec le temps, le tritellure initial.

Chauffé, il perd de l'iode, se sublime sans fondre dès 120° . On observe un départ d'iodure de phosphore et on obtient un résidu de tellure et de tellure de phosphore.

Il est détruit par l'acide azotique concentré et chaud avec mise en liberté d'iode et formation d'acides tellurique et phosphorique.

Il n'est pas attaqué par la solution aqueuse de carbonate de soude; la solution de potasse à 30 0/0 donne à chaud une colora-

tion rouge violacée fugace due à la formation de tellure de potassium :



La solution de permanganate de potassium en présence d'acide sulfurique est décolorée instantanément à froid.

Le diiodure fixe de l'iode en solution sulfocarbonique sans donner naissance à un composé bien défini; avec le temps, dès la température du laboratoire on constate une perte progressive d'iode et on retourne ainsi au tritellure diodé puis au tritellure de phosphore.

Le tritellure de phosphore jouit des mêmes propriétés chimiques que les composés analogues de l'arsenic et de l'antimoine : As_2Te_3 , Sb_2Te_3 .

Sous l'action de l'acide azotique étendu As_2Te_3 libère facilement de l'arsine AsH_3 ; la réaction est plus lente pour Sb_2Te_3 qui libère de l'hydrogène antimoné.

L'acide sulfurique concentré et chaud attaque les deux tellures précédents en donnant une solution rouge carmin et dégagement d'anhydride sulfureux comme dans le cas du tritellure de phosphore.

La solution de potasse à 30 0/0 donne dans les deux cas une coloration rouge violacée.

Le permanganate réduit facilement à chaud As_2Te_3 , la réaction est plus lente pour Sb_2Te_3 . De même la solution alcaline d'argent donne avec As_2Te_3 une réduction rapide, elle est lente pour le composé antimoné. La liqueur de Fehling à la température du laboratoire est lentement décolorée par les deux tellures, la réaction est moins rapide qu'avec le tellure de phosphore.

L'iode en solution sulfocarbonique donne avec As_2Te_3 et Sb_2Te_3 des composés diodés $\text{As}_2\text{Te}_3\text{I}_2$ et $\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{I}_2$.

L'analogie est donc complète entre les trois triellures, de phosphore, d'arsenic, d'antimoine.

(Laboratoire de l'auteur, 112, rue de Dunkerque, Tourcoing.)

N° 71. — Recherches sur des composés organométalliques.

III. Contribution à l'étude des combinaisons obtenues par condensation des hydroxydes d'éthyl- et de dodécylmercure avec les mercapto-acides, par P. RUMPF.

(27.2.42).

En vue d'un examen comparatif de leurs possibilités d'utilisations comme agents bactéricides, préparation des acides éthylmercurimercapto-8-naphtoïque-1, éthylmercurimercapto-2-méthyl-4-thiazole-carboxylique-5, éthyl- et dodécylmercurithio-salicylique, éthylmercurimercapto-2-dodécanoïque-1, dodécylmercurimercapto-acétique.

En 1926, Kharasch (1) a constaté que les mercapto-acides se condensent aisément en milieu aqueux, de préférence alcalin, avec les cations fournis par un métal polyvalent, faiblement électropositif, directement lié à un ou à plusieurs atomes de carbone :



Seule, la série des organomercuriques a été sérieusement étudiée.

Les sels alcalins obtenus sont, le plus souvent, solubles dans l'eau et beaucoup moins toxiques que les sels d'alcoyl- ou d'arylmercuries dont ils dérivent. Ils possèdent des propriétés germicides utilisables en thérapeutique. Kharasch, puis Waldo (2) ont caractérisé et sommairement décrit une foule de dérivés nouveaux, carboxyliques ou sulfoniques, gras ou aromatiques. Quelques années plus tard, fut breveté l'emploi de produits analogues possédant un noyau benzoxazole ou benzimidazole (3) (4). Les composés les plus intéressants seraient ceux du type suivant, particulièrement stables :

$R-Hg-S-C_6H_4-CO_2^-Na^+$, où R représente un groupement alcoyle à 1, 2 ou 3 atomes de carbone (5).

Le sel de sodium de l'acide éthylmercurithiosalicylique est utilisé aujourd'hui dans divers pays, sous le nom de *merthiolate*, comme antiseptique externe, particulièrement actif vis-à-vis des infections staphylococciques (6). Il serait doué de propriétés cicatrisantes liées à la présence de l'atome de soufre (7), et d'une certaine activité contre la lèpre (8), mais gênerait considérablement la croissance des tissus *in vitro* (9). On a maintes fois recommandé son emploi comme agent de conservation des préparations biologiques (10) (11) (12) (13). Il ne paraît pas pouvoir donner en injections les résultats que permettait d'espérer l'action constatée *in vitro* ou sur des plaies (14). Voir cependant : (15).

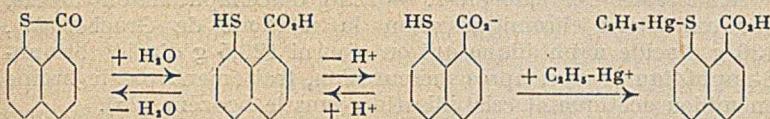
Kharasch a proposé l'addition de diverses amines, pour pallier à la mauvaise conservation des solutions aqueuses de merthiolate, en présence d'air (16). Un mode de stabilisation, particulièrement efficace consiste à ajouter une certaine quantité d'un acide alcoylmercurimercapto-2-pyridine-carboxylique-5 (17).

J'ai pensé qu'il serait intéressant de comparer au merthiolate quelques alcoylmercurimercapto-acides encore inconnus. Le succès des recherches chimiothérapiques de ces dernières années permet en effet de formuler maintenant des hypothèses de travail capables d'orienter notre choix vers des molécules de structure déterminée.

Le pouvoir microbicide du merthiolate, nettement plus élevé que celui des composés isomères, ne serait-il pas dû à une influence mutuelle des groupements éthylmercurimercapto et carboxylique, en *ortho*? Ne pourrait-on renforcer l'action favorable du noyau benzénique en le remplaçant par un système cyclique de caractère aromatique plus prononcé? Pour essayer de répondre à ces deux questions, j'ai condensé l'hydroxyde d'éthylmercure avec le mercapto-8-naphtoate-1 de sodium. On observe, en effet, dans ce composé, entre les 2 groupements en position *péri*, une profonde interaction qui se traduit, par exemple, par la formation réversible de thiolactone, lorsqu'on cherche à isoler l'acide de la solution aqueuse d'un de ses sels alcalins (18).

J'ai préparé cette thiolactone en fondant directement l'acide bromo-8-naphtoïque-1 avec un excès de sulfhydrate de potassium, en présence de poudre de cuivre. Le procédé utilisé diffère assez peu de celui qui a été breveté par Cassella, pour la

fabrication de l'acide thiosalicylique à partir de l'acide chlorobenzoïque (19). Un tel chauffage en vase ouvert entraîne visiblement des pertes par sublimation; le rendement qui n'a pas dépassé 40 0/0, pourrait certainement être amélioré. — Cf. (20).



Rappelons que la thiolactone périnaphtoïque est transformable en un thio-indigoïde de la série du naphthalène (18). La facilité avec laquelle elle a été obtenue ici conduit à penser que ce colorant de cuve pourrait constituer un bon débouché pour l'acénaphène.

Le blocage du groupement thiophénol par un radical éthylmercure fournit un acide qui se dissout aisément, à froid, dans le carbonate de soude dilué et dont le sel de sodium est d'une stabilité comparable à celle de l'éthylmercurithiosalicylate.

On sait à quels remarquables résultats l'étude de dérivés de la pyridine et du thiazole a conduit récemment la sulfamidothérapie. Les propriétés particulières des acides alcoylmercurimercaptopyridine-carboxyliques ont déjà été signalées (17). Le présent travail comporte une mise au point de la préparation de l'acide éthylmercurimercapto-2-méthyl-4-thiazole-carboxylique-5.

D'après S.-J. Cohen (22), l'acide éthylmercurimercapto-acétique arrête le développement d'une culture de bacilles de Koch à la dilution du cinq cents millième, alors que la dose mortelle minima est de 0,03 à 0,04 g par kg pour le cobaye blanc. Le merthiolate lui-même est actif *in vitro* (23). On a affirmé qu'il n'avait pas, en injections, d'influence sur la tuberculose, mais il paraît avoir été confondu, dans ce travail, avec l'éthylmercurithiosulfate de sodium (24).

On peut se demander si des résultats plus nets ne seraient pas obtenus avec des composés à longue chaîne, capables d'émulsionner ou de franchir la couche cireuse qui protège les bacilles acidorésistants, comme c'est vraisemblablement le cas pour le N¹-dodécanylsulfamide dont l'action a été dernièrement mise en évidence (25). D'où l'intérêt d'une comparaison du sel de sodium de l'acide éthylmercurimercapto-2-benzoïque-1 avec ceux des acides dodécylmercurimercapto-2-benzoïque-1 et éthanoïque : $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-\text{Hg}-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{Na}$ et $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-\text{Hg}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{Na}$; et avec un isomère de ce dernier dans lequel la longue chaîne ne soit pas fixée sur l'atome de mercure, l'éthylmercurimercapto-2-dodécanoate-1 de sodium : $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_9-\text{CH}(-\text{S}-\text{Hg}-\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CO}_2\text{Na}$.

Les disulfures et les mercaptans qui résultent du remplacement d'un hydrogène en α dans la molécule des acides gras à 12 ou 14 carbones fournissent d'ailleurs des savons de soude très solubles et fortement antiseptiques (26).

Malgré leur masse moléculaire élevée, les sels de sodium de tous ces acides organomercuriques sont suffisamment solubles dans l'eau pour permettre une étude de leurs propriétés bactéricides. Ceux d'entre eux qui possèdent une longue chaîne hydrocarbonée constituent de véritables savons; leurs solutions mousseuses sont opalescentes aux grandes concentrations.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Acide éthylmercurimercapto-8-naphtoïque-1. $C_{13}H_{12}O_2SHg$.

Acide bromo-8-naphtoïque-1. — 125 g d'acénaphène ont donné, par oxydation chromique selon la méthode de Graebe (27), 136 g d'acide naphthalique qui ont fourni 123,5 g d'acide bromo-8-naphtoïque-1 pur, après mercuration, traitement par le brome en milieu acétique et cristallisation dans le benzène (28).

Thiolactone périnaphtoïque. — On brasse intimement, dans un creuset de fer, 25,1 g (0,1 mol.) d'acide bromonaphtoïque, 0,25 g de sulfate de cuivre, 0,2 g de bronze de cuivre et le sulfhydrate de potassium obtenu en saturant par un courant d'hydrogène sulfuré 56 g de potasse dans 100 g d'eau et en évaporant à feu nu jusqu'à consistance pâteuse. Le récipient métallique est chauffé progressivement au bain d'air. On remue fréquemment avec une tige de cuivre, pour faciliter le départ de l'eau; puis on continue à chauffer jusqu'à ce qu'un thermomètre plongé dans le mélange marque 170°. Après refroidissement, la masse friable jaune est reprise par 500 cm³ d'eau et subit une courte ébullition avec 1 g de noir animal. La liqueur filtrée, traitée par un excès d'acide chlorhydrique, abandonne un volumineux précipité brun qui est lavé à l'eau et séché. Après un quart d'heure d'ébullition avec 1 g de noir animal, dans 450 cm³ d'alcool à 95°, on filtre à nouveau et on chasse l'alcool au bain-marie. Le résidu est purifié par une ou deux dissolutions dans 200 cm³ d'alcool à 70° bouillant; un peu de soufre est éliminé par filtration et on recueille, après refroidissement, 7,5 g de belles aiguilles jaune d'or qui constituent la thiolactone pure. F : 145°.

Condensation avec l'hydroxyde d'éthylmercure. — La base organométallique ne réagit pas convenablement avec la thiolactone et il convient de la mettre en présence d'une solution préexistante du sel de sodium du mercapto-acide.

On dissout, à froid, 2,65 g de chlorure d'éthylmercure dans 4 cm³ d'alcool, 6 cm³ d'eau et 1,2 cm³ de soude 10 N. On introduit ce liquide dans celui qui a été préparé par dissolution de 1,86 g de thiolactone dans 75 cm³ d'eau bouillante renfermant 2,1 cm³ de soude 10 N. Après une heure, l'addition de 60 cm³ d'acide acétique à 10 0/0 fournit, dans la liqueur filtrée jointe aux eaux de lavage d'un léger résidu insoluble grisâtre, un précipité jaune clair qui est essoré, soigneusement lavé à l'eau et séché dans le vide. Après 1 ou 2 cristallisations dans 25 cm³ d'alcool, on obtient de beaux cristaux presque incolores. F. inst., avec déc. : vers 178°. Le produit se décompose lentement, sur le bloc Maquenne, à des températures beaucoup plus basses. R^t 65 %.

Acide éthylmercurimercapto-2-méthyl-4-thiazole-carboxylique-5.

α-chloracétylacétate d'éthyle. — Action du chlorure de sulfuryle sur l'ester acétylacétique au-dessous de + 5° (29). Eb₉ : 80,5-84°. R^t : 76 % par rapport à l'ester acétylacétique.

Dithiocarbamate d'ammonium. — La préparation fournit un rendement d'environ 35 0/0 par rapport au sulfure de carbone si on abandonne, pendant 2 jours, entre 15 et 20°, un mélange de

100 g d'une solution à 10 0/0 d'ammoniac dans l'alcool à 95°, et de 120 cm³ d'alcool à 95° renfermant 22 g de sulfure de carbone. Après refroidissement à la glacière, on essore les cristaux à peine colorés. J'ai obtenu de plus mauvais résultats en suivant exactement le mode opératoire indiqué par Freund et Bachrach (30).

Mercaptométhylthiazole-carboxylate d'éthyle et acide correspondant. — A partir d'une solution alcoolique de chloracétylacétate d'éthyle fraîchement distillé et de dithiocarbamate partiellement dissous dans l'alcool froid, la méthode indiquée par Miolati (21) a fourni un rendement d'environ 50 0/0 en ester incolore. F : 149°, après séchage dans le vide (F : 141°, d'après Miolati).

Cet ester a été dissous et hydrolysé à la température ambiante par 2 mol. de soude caustique, en solution aqueuse 0,66 N. Un faible excès d'acide chlorhydrique dilué donne un fin précipité d'acide libre, incolore. F. inst., avec déc. : vers 250° (Miolati, 211-212°). Ce point de décomposition n'a pas été modifié par des recristallisations dans l'eau bouillante et dans l'alcool. R^t : 90 0/0.

Condensation avec l'hydroxyde d'éthylmercure. — 15 g du mélange d'halogénures d'éthylmercure dont la préparation a été décrite dans la première partie de cette suite de recherches sur des composés organométalliques, sont dissous, au bain-marie, dans 20 cm³ d'alcool à 95°, 30 cm³ d'eau et 10 cm³ de lessive de soude 10 N. On ajoute, en une fois, 8,8 g (env. 0,05 mol.) de l'acide précédent, en suspension dans 30 cm³ d'alcool chaud. Le mélange devient limpide. On continue à chauffer pendant une heure environ. La liqueur, filtrée vers 80°, donne par refroidissement une abondante cristallisation d'aiguilles incolores, peu solubles dans l'eau froide. F. inst. avec déc. : vers 300°. De la solution chaude de ce sel de sodium, on précipite l'acide par 70 cm³ d'acide acétique à 10 0/0. R^t pratiquement quantitatif. F. 226°. Deux g d'acide ont fourni, après dissolution dans 300 cm³ d'alcool bouillant, un feutrage d'aiguilles blanches qui fondent encore instantanément vers 226° et noircissent peu à peu à la lumière.

Acide éthylmercurithiosalicylique. C₉H₁₀O₂S Hg.

Acide thiosalicylique. — Lors de la réduction (31), pour éviter la formation de croûtes ainsi que les pertes et les soubresauts qui en résultent, il est bon d'introduire lentement le disulfure, bien pulvérisé, dans l'acide acétique bouillant et, seulement ensuite, le zinc, sans interrompre l'ébullition à reflux jusqu'à ce que la réaction soit terminée (4 à 5 heures). L'addition de 1 ou 2 cm³ d'acide chlorhydrique concentré accélère la réduction. Après épuisement du précipité par la soude, on a intérêt à jeter la solution alcaline dans un excès d'acide chlorhydrique, ce qui fournit immédiatement un acide thiosalicylique très pur, exempt de sel de zinc; sinon, on peut éliminer ce métal en ajoutant de l'acide chlorhydrique à l'alcool utilisé pour la recristallisation.

Des essais de réduction par le zinc en solution aqueuse *alcaline* ont conduit aussi à d'excellents résultats.

Condensation avec l'hydroxyde d'éthylmercure. — Il est avantageux d'opérer comme dans le cas du dérivé du thiazole. Le précipité d'acide organomercurique est lavé avec un peu d'eau, soigneusement essoré et cristallisé 2 fois dans 25 cm³ d'alcool à

95°. F : III°. Rendement > 80 0/0. Le sel de sodium correspondant est extrêmement soluble dans l'eau.

Acide dodécylmercurithiosalicylique. $C_{19}H_{30}O_2S$ Hg.

4,5 g de bromure de dodécylmercure sont dissous, vers 80°, dans 50 cm³ d'alcool renfermant 2 cm³ de lessive de soude 10 N, et on chauffe le liquide au bain-marie, pendant 1/2 heure, avec 1,54 g d'acide thiosalicylique en solution dans 10 cm³ d'alcool. On ajoute ensuite 20 cm³ d'acide acétique à 10 0/0 et on laisse refroidir le mélange. L'huile qui s'est séparée se solidifie rapidement. Après un essorage et deux cristallisations dans 40 cm³ d'alcool à 95°, F : 70°. Rendement 84 0/0.

On peut, sans inconvénient, utiliser directement le mélange d'halogénures de dodécylmercure dont la préparation a été décrite dans la seconde partie de ces *recherches sur des composés organométalliques*. Un excès éventuel de mercapto-acide reste en solution dans l'alcool et n'est pas gênant.

Acide dodécylmercurimercapto-acétique. $C_{14}H_{28}O_2S$ Hg.

F : 80°. Rendement 88 0/0. Même mode opératoire, à partir d'acide mercapto-acétique préparé selon la méthode de Biilmann (32).

Acide éthylmercurimercapto-2-dodécanoïque-1. $C_{14}H_{28}O_2S$ Hg.

Acide mercapto-2-dodécanoïque-1. — Dans la molécule de l'acide laurique α -bromé (F : 30-32°. Eb₂₋₃ : 162-169°. Obtenu par action simultanée de brome et de phosphore rouge sur l'acide laurique), j'ai effectué, comme Eggerth (26), le remplacement du brome par un groupement mercaptan au moyen d'éthylxanthogénate de sodium, d'après le mode opératoire mis au point par Biilmann (32) pour les termes inférieurs, mais en ajoutant de l'alcool à la solution alcaline, afin d'abattre les mousses.

Après traitement de l'acide éthylxanthogénol-2-dodécanoïque-1 par l'ammoniaque, à cause du pouvoir émulsif de l'acide laurique substitué, il a été impossible d'extraire l'amide xanthogénique en milieu alcalin, au moyen d'éther, comme le recommande Biilmann. J'ai dû détruire l'amide, en faisant bouillir le mélange, à reflux, pendant une heure, avec 100 cm³ d'acide chlorhydrique concentré, un volume égal d'alcool et 2 g de poudre de zinc. Il faut ensuite saponifier les traces d'ester formées, par une nouvelle ébullition d'une heure avec un excès de soude caustique, et chasser l'alcool. Le milieu est rendu nettement acide et refroidi. L'acide mercaptolaurique, qui constitue la couche supérieure, se solidifie peu à peu ; on l'isole par épuisements au moyen de benzène. Rendement 90 0/0. F : 55-56°; après une recristallisation dans l'éther de pétrole, F : 59°. — Cf. Eggerth (26), F : 59°.

15 g de cet acide α -mercaptolaurique ont été soumis à un essai de distillation dans le vide : 8 g ont passé entre 170 et 173°, sous 3 mm. env., et fondaient ensuite à 57°; mais près du tiers du produit est resté dans le ballon à l'état de polymères jaunâtres.

Condensation avec l'hydroxyde d'éthylmercure. — A partir de 11,6 g de l'acide précédent et de 13,3 g de chlorure d'éthylmercure, la préparation du nouvel organomercurique peut être calquée sur

celle de l'acide éthylmercurithiosalicylique. On précipite une huile par l'acide acétique; elle se solidifie rapidement. F: 74,5°, après séchage au dessiccateur à vide et deux cristallisations dans un poids décuple d'éther de pétrole. Le sel de sodium est très soluble dans l'eau froide, contrairement à celui de l'acide isomère dodécylmercurimercapto-acétique.

(1) M.-S. KHARASCH, Brevets U. S. A. 1.589.599, 22 juin 1926; 1.672.615, 5 juin 1928. — (2) WALDO, *J. am. chem. Soc.*, 1931, **53**, 992-6. — (3) I. G. FARBEN, Brevet allemand 586.352, 2 octobre 1933; brevet français 754.436, 7 novembre 1933. — (4) K. STREITWOLF et P. FRITZSCHE, Brevet U. S. A. 1.984.097, 11 décembre 1935. — (5) J.-H. WALDO, H.-S. SHONLE et H.-M. POWELL, *J. Bact.*, 1931, **21**, 323-9. — (6) H.-M. POWELL et W.-A. JAMIESON, *Amer. J. Hyg.*, 1931, **13**, 296-10; *Proc. Indiana Acad. Sci.*, 1938, **47**, 65-70. — (7) H.-M. POWELL et W.-A. JAMIESON, *Amer. J. Hyg.*, 1932, **15**, 292-7; *Proc. Indiana Acad. Sci.*, 1932, **41**, 249-56. — (8) G.-A. EMERSON et A.-J. SALLE, *Proc. Soc. exp. Biol.*, N. Y., 1934, **31**, 421-33. — A.-H. ANDERSON, G.-A. EMERSON, C.-D. LEAKE, P.-R. CERQUEIRA, E. HUROWITZ et H. MOURA COSTA, *Univ. Calif. Pub. Pharmacology*, 1938, **1**, 31-47. — (9) A.-J. SALLE, *Proc. Soc. exp. Biol.*, N. Y., 1935, **32**, 615-17; *J. Bact.*, 1937, **33**, 33-4. — (10) H.-M. POWELL et W.-A. JAMIESON, *Amer. J. Hyg.*, 1931, **14**, 218-24. — (11) L.-C. MORGAN, W.-A. JAMIESON et H.-M. POWELL, *J. Immunol.*, 1933, **25**, 121-6. — (12) G.-R. SICKELS, *J. Bact.*, 1937, **33**, 644. — (13) A.-P. KRUEGER et V.-C. NICHOLS, *Proc. Soc. exp. Biol.*, N. Y., 1936, **34**, 335-7. — (14) D.-E. SMITH, E.-J. CZARNETZKY et S. MUDD, *J. Bact.*, 1936, **31**, 7-8. — (15) L.-H. GOLDSMITH, *J. med. Assoc. Georgia*, 1936, **25**, 197-201. — (16) M.-S. KHARASCH, Brevets U. S. A. 1.862.896, 14 juin 1932; 2.012.820, 27 août 1935. — (17) L.-A. WALTER et R.-J. FORSBINDER, *J. am. pharm. Ass.*, 1940, **29**, 211-3. — (18) P. FRIEDLANDER et N. WOROSZOW, *Ann. Chem.*, 1912, **388**, 21. — (19) L. CASSELLA et Cie, Brevet allemand 189.200, 29 juin 1906. — (20) H.-G. RULE et R.-R.-H. BROWN, *J. Chem. Soc.*, 1934, 137. — (21) A. MIOLATI, *Gazz. chim. ital.*, 1893, **23**, 1, 576. — (22) J.-S. COHEN, *J. Pharmacol.*, 1929, **35**, 343-50. — (23) S.-R. DOUGLAS et P. HARTLEY, *Tubercle*, 1934, **16**, 97-9. — (24) S.-M.-K. MALLICK, S. ALI et B. SINGH, *Tubercle*, 1937, **19**, 62-4. — (25) M.-L. CROSSLEY, E.-H. NORTHEY et M.-E. HULTQUIST, *J. am. chem. Soc.*, 1939, **61**, 2950-5. — (26) A.-H. EGERTH, *J. exp. Med.*, 1931, **53**, 27-37. — (27) C. GRAEBE et E. GFELLER, *Ber.*, 1892, **25**, 652-7. — (28) H.-G. RULE, W. PURSELL et R.-R.-H. BROWN, *J. chem., Soc.*, 1934, 168-71. — (29) B.-B. DEY, *J. Chem. Soc.*, 1915, **107**, 1646. — (30) M. FREUND et G. BACHRACH, *Ann. Chem.*, 1895, **285**, 201. — (31) *Organic Syntheses*, **12**, 76. — (32) E. BIILMANN, *Ann. Chem.*, 1905, **339**, 351-72; 1906, **348**, 120-32.

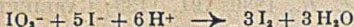
(Institut de Chimie de Paris.
Laboratoire de Perfectionnement.)

N° 72. — Dosage des acides au moyen du thiosulfate; par Mlle Denise BEZIER. — (2.2.1942).

La réduction de l'iodate par le thiosulfate :

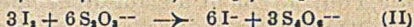


peut servir à doser un acide : l'acide à titrer est versé dans une solution de thiosulfate titré et d'iodate en excès. La fin est marquée par l'apparition d'iode due à la réduction de l'iodate en excès par l'iodure formé :

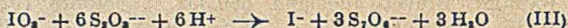


L'excès d'iodate ne doit pas être supérieur à 15-20 0/0 de la quantité théorique.

On connaît déjà un dosage des acides par le thiosulfate (1) : l'acide est additionné d'iodate et d'iodure en excès; l'iode libéré est titré par le thiosulfate :



Nous avons cherché à réaliser un dosage direct de l'acide, en réduisant l'iodate par le thiosulfate sans formation intermédiaire d'iode :



Principe. — L'étude a été faite pour un acide fort (acide chlorhydrique) N/10. A un volume connu de solution titrée de thiosulfate, on ajoute de l'iodate en excès. On verse l'acide à titrer; des ions H^+ sont consommés, suivant la réaction (III). Lorsqu'il n'y a plus de thiosulfate, le pH baisse brusquement. La fin de la réaction est marquée par l'apparition d'iode; en effet, lorsque le pH est suffisamment bas (vers $\text{pH}=5,2$) l'iodate en excès réagit sur l'iodure formé en donnant de l'iode (Réaction I).

Il n'y a donc pas besoin d'indicateur.

Influence d'un excès d'iodate. — En présence d'un trop grand excès d'iodate, l'oxydation du thiosulfate peut se poursuivre partiellement jusqu'au sulfate (2).



La quantité d'acide ajoutée est alors trop faible.

L'influence de la quantité d'iodate sur les résultats du dosage est représentée ci-dessous :

I	II
10	1,4 0/0
6	1
3	0,7
1,3	0,4
1,15	≤ 0,2

I. — Rapport de la quantité d'iodate introduite à la quantité théorique.

II. — Erreur sur le titre de l'acide, pour cent.

On voit que des résultats satisfaisants sont atteints (Erreur ≤ 0,2 0/0) lorsque l'excès d'iodate n'est pas supérieur à 15 0/0 environ de la quantité théorique.

Mode opératoire. — A 20 cm³ d'une solution titrée de thiosulfate 0,1 N environ on ajoute 7 cm³ d'une solution d'iodate de potassium à 1 0/0; l'acide à titrer, 0,1 N environ est versé en agitant constamment, jusqu'à apparition de l'iode.

L'excès d'iodate doit être inférieur à 15-20 0/0 de la quantité théorique; si on ne connaît pas le titre approximatif de l'acide, un premier dosage effectué avec un grand excès d'iodate donnera le titre à 1 0/0 près; un deuxième dosage fait avec la quantité convenable d'iodate donnera le titre exact. Précision : 0,2 0/0.

(1) Bibliographie complète: I. M. KOLTHOFF, *Volumetric Analysis*, trad. Furman, 1929, John Wiley, New-York, t. 2, p. 389. — (2) CARRIÈRE et JUILLARD, *C. R.*, 1930, 191, 1133; CARRIÈRE et DELPLA, *C. R.*, 1937, 205, 1157.

N^o 73. — Dosage des acides au moyen de l'iodate;
par Mlle Denise BEZIER.

(2.2.1942.)

La réduction de l'iodate par le thiosulfate consomme des ions H⁺ :



Cette réaction est utilisée pour le dosage des acides : l'acide à titrer est versé dans une solution d'iodate titré et de thiosulfate en excès; la fin de la réaction est marquée par une baisse brusque du pH. L'addition d'iodure est inutile.

Il ne se forme pas d'iode comme composé intermédiaire. Ce dosage a été étudié :

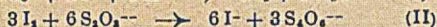
1^o Potentiométriquement : pH de la solution en fonction du volume d'acide ajouté;

2^o Avec l'indicateur mixte rouge de méthyle-vert de bromocrésol comme indicateur de pH.

On a étudié, en fonction du pH et des concentrations, les potentiels d'oxydo-réduction des systèmes iodate-iodure et thiosulfate-tétrathionate ainsi que celui du sulfite, produit de décomposition du thiosulfate en milieu acide.

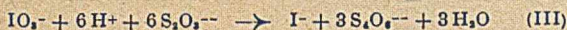
Le dosage d'une solution d'acide au moyen d'iodate présente un intérêt certain, puisqu'il permet de rattacher le titre d'une solution oxydante à celui d'une solution acide, établissant ainsi un lien entre les deux groupes de solutions étalons.

Un tel dosage a été décrit par Kolthoff (1); on sait qu'en milieu acide, l'iodate réagit sur l'iodure, et l'iode formé est réduit par le thiosulfate :



Kolthoff utilise le fait que la réaction (I) consomme des ions H⁺ : une quantité connue d'iodate titré est mélangée à de l'iodure et du thiosulfate en léger excès; la solution acide à titrer est alors versée dans cette solution; aussi longtemps qu'il reste de l'iodate, des ions H⁺ sont consommés; la fin de la réaction est marquée par une baisse brusque du pH et peut être décelée par un indicateur de p_{H} approprié.

On peut remarquer que l'ensemble des réactions (I) et (II) peut s'écrire :



L'iodure consommé dans la réaction (I) étant entièrement régénéré dans la réaction (II), il semble que l'addition initiale d'iodure soit superflue (2); pour le vérifier, nous avons fait une série de dosages avec de l'acide chlorhydrique $\frac{\text{N}}{10}$ avec ou sans addition initiale d'iodure. Les résultats obtenus dans les deux cas ont été parfaitement concordants dans la limite des erreurs d'expérience.

Ceci posé, deux explications restaient possibles quant au mécanisme de la réaction :

1^o Dès qu'une trace d'iodure apparaît, il se combine à l'iodate

pour donner de l'iode, lequel réagit sur le thiosulfate en régénérant de l'iodure, etc..., l'iode jouant ainsi le rôle de catalyseur ;

2° L'iode ne joue aucun rôle, et l'iodate est directement réduit par le thiosulfate à l'état d'iodure, suivant le schéma classique des réactions d'oxydo-réduction.

Nous avons cherché, dans l'étude qui suit, à déterminer laquelle de ces hypothèses était correcte.

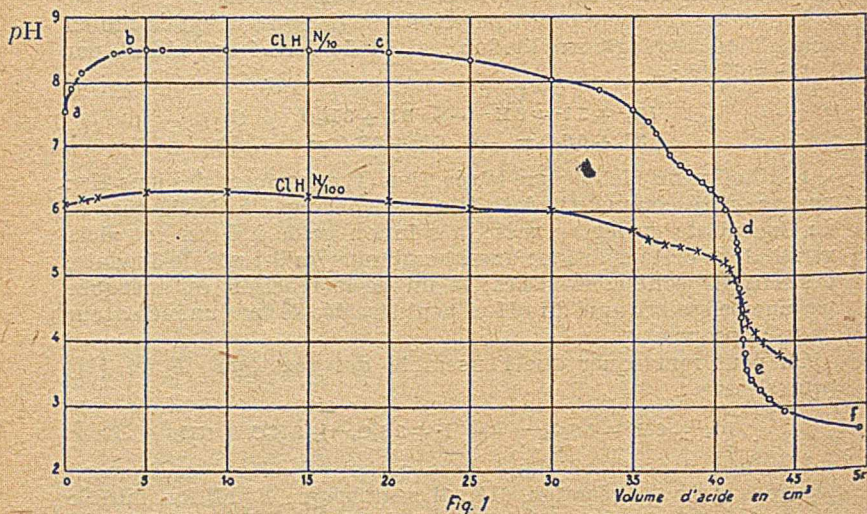
I. — ÉTUDE POTENTIOMÉTRIQUE DU DOSAGE D'ACIDE PAR L'IODATE.

Nous avons déterminé, en fonction du nombre de cm^3 d'acide ajoutés, le pH de la solution au cours du dosage.

Les pH sont mesurés au moyen d'une électrode de verre épaisse et d'une électrode $[\text{Ag}/\text{ClAg}/\text{ClK}]$ saturé/ plongeant dans la solution, et reliées à un dispositif potentiométrique à amplification par lampe. — Après étalonnage avec une solution tampon connue, les pH sont déterminés par lecture directe à 0,05 unité près.

1° Dosage d'acide chlorhydrique $N/10$.

A partir de 10 cm^3 d'une solution $0,4945 \text{ N}$ d'iodate, et d'acide chlorhydrique $0,1191 \text{ N}$, nous avons obtenu la courbe ci-contre (fig. 1). — L'expérience a été répétée avec et sans addition initiale d'iodure; les courbes obtenues étaient parfaitement superposables.



L'existence d'une partie descendant lentement entre pH 8,5 et 5,7 montre que la réduction de l'iodate par le thiosulfate, quoiqu'elle se produise à partir de $\text{pH} = 8,5$, n'est quantitative qu'à partir d'un pH un peu inférieur à 5,7. — On peut, en mesurant l'abscisse du point de la courbe correspondant à différentes valeurs du pH , en déduire la composition approximative du mélange à l'équilibre.

Le point équivalent est obtenu pour un volume de $41,45 \text{ cm}^3$

et un pH de 4,8; au voisinage du point équivalent, le pH passe de 5,5 à 4,4 pour une addition de 0,1 cm³ d'acide; cette variation pourra donc être décelée par un indicateur de pT 4,8;

Vitesse de réaction.

La réaction de réduction de l'iodate n'est pas instantanée; la valeur stable du pH n'est obtenue qu'après 5 à 30 secondes pour le dernier cm³ d'acide ajouté et 2 à 3 minutes pour les dernières gouttes.

2° Dosage d'acide chlorhydrique N/100.

La même étude a été faite pour des réactifs dix fois plus dilués soit: iodate 0,04945 N et acide 0,01191 N. La courbe représentative (fig. 1) est analogue à la précédente, mais la réaction n'a lieu qu'à un pH inférieur à 6 environ; au voisinage du point équivalent, la variation est sensiblement 0,1 unité de pH pour une addition de 0,1 cm³ d'acide. On pourra donc observer la fin de la réaction par colorimétrie à 0,2 cm³ près.

II. — ÉTUDE DE LA RÉACTION DE L'IODATE SUR L'IODURE.

Il est connu que l'iodate ne réagit sur l'iodure pour former de l'iode qu'à partir d'un pH suffisamment acide.

Le pH d'apparition de l'iode est respectivement 5,1 et 4,9 dans les conditions des dosages d'acides N/10 et N/100.

On voit ainsi que, au cours du dosage, le pH garde constamment une valeur telle que la formation de l'iode est impossible; en effet, pour 99,5 0/0 d'iodate transformé, il est encore égal à 5,7 dans le dosage d'acide N/10 et 4,95 dans le dosage d'acide N/100. Par conséquent, l'iode ne joue aucun rôle, la réaction qui se produit est une réduction directe de l'iodate en iodure par le thiosulfate qui est lui-même oxydé en tétrathionate.

III. — ÉTUDE DES POTENTIELS D'OXYDO-RÉDUCTION DES SYSTÈMES IODATE-IODE ET THIOSULFATE-TÉTRATHIONATE.

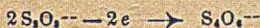
Les potentiels d'oxydo-réduction sont déterminés au moyen d'une électrode de platine poli et d'une électrode au calomel à chlorure de potassium saturé, plongeant dans la solution à étudier et reliées à un dispositif potentiométrique. — Les mesures sont faites à 0,01 volt près. Le potentiel de l'électrode au calomel à chlorure de potassium saturé par rapport à celui de l'électrode normale d'hydrogène est +0,25 volt à la température ordinaire. Dans ce qui suit tous les potentiels sont rapportés à celui de l'électrode normale d'hydrogène.

Simultanément le pH de la solution étudiée est déterminé comme il a été indiqué plus haut.

1° Etude du système thiosulfate-tétrathionate.

Influence de la concentration en tétrathionate.

Nous avons cherché à déterminer si le système est réversible, c'est-à-dire si la réaction :



est également possible dans le sens de la réduction du tétrathionate.

Si le système est réversible, la concentration en tétrathionate influe sur le potentiel du système, qui peut s'exprimer par la formule :

$$E = E_0 - \frac{0,06}{2} \log \frac{[S_2O_8^{--}]^2}{[S_4O_6^{--}]}$$

$$= E_0 - 0,06 \log [S_2O_8^{--}] + 0,03 \log [S_4O_6^{--}]$$

Dans le cas contraire, le potentiel est indépendant de la concentration en tétrathionate.

Or, on constate que la concentration en tétrathionate n'a aucune influence sur le potentiel; le système est donc irréversible, et l'on ne doit pas parler du potentiel normal du système thiosulfate-tétrathionate mais bien du potentiel du thiosulfate.

Influence de la concentration en thiosulfate.

Les mesures ont montré que, pour les dilutions allant jusqu'à N/100, le potentiel de la solution de thiosulfate peut être représenté par :

$$E = E_0 - 0,06 \log [S_2O_3^{--}]$$

ou $E_0 = 0,21 \text{ V}$

Influence du p_H.

Nous avons étudié le potentiel d'une solution N/10 de thiosulfate en fonction du p_H. Entre p_H = 2 et p_H = 8, 5, le potentiel est constant, et égal à 0,27 volt (fig. 2).

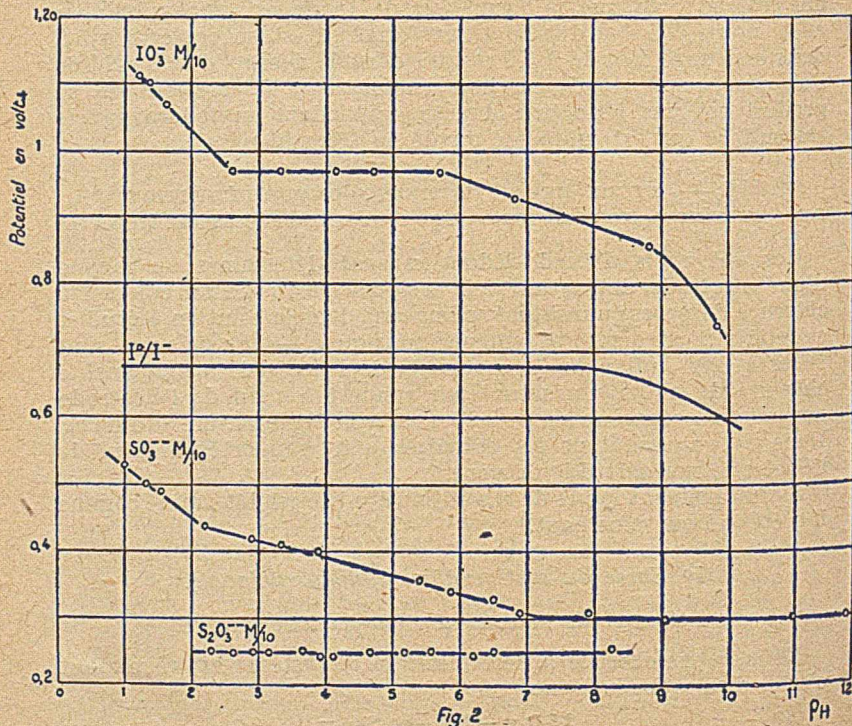
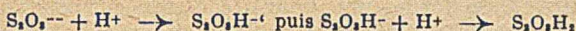


Fig. 2

pH

Pour des pH inférieurs à 2, il est vraisemblable que la courbe du potentiel s'élèverait par suite de la recombinaison d'ions $S_2O_3^{--}$ suivant :



mais cette partie n'a pas pu être observée à cause de la décomposition des solutions de thiosulfate qui, sensible à partir de $pH=4$, devient très rapide aux pH inférieurs à 2. D'ailleurs, si une solution acide de thiosulfate est abandonnée un certain temps, on voit le potentiel s'élever par suite de la disparition d'une partie du thiosulfate qui se décompose en sulfite et soufre. En effet, le potentiel du sulfite est supérieur à celui du thiosulfate; à $pH=2,25$ le potentiel d'une solution M/10 de sulfite est 0,44 V. (fig. 2).

2° Etude du système iodate-iodure.

Le système iodate-iodure ne peut pas être étudié aux pH inférieurs à 5, puisque l'iodure est alors oxydé à l'état d'iode. Nous avons donc étudié le système iodate-iodure.

Influence de la concentration en iode.

Une solution M/10 d'iodure est versée progressivement dans une solution M/10 d'iodate à $pH=1,2$, le potentiel reste constant et égal à 1,12 quelle que soit la quantité d'iode formée; donc le système n'est pas réversible et on peut considérer le potentiel d'une solution d'iodate seul.

Influence du pH.

Nous avons étudié le potentiel d'une solution M/10 d'iodate pour des valeurs du pH comprises entre 1,2 et 9,8 (fig. 2); pour les valeurs du pH supérieur à 3-4, l'action oxydante de l'iodate est lente, et les potentiels sont difficiles à mesurer. Quoi qu'il en soit, l'allure générale de la courbe montre que l'iodate est de moins en moins oxydant quand le pH s'élève, ce qui est bien en accord avec les propriétés connues de cet ion.

3° Conclusion.

Les positions relatives des courbes de la figure 2 justifient le fait que l'iodate est plus oxydant par rapport au thiosulfate que par rapport à l'iodure, et que, par conséquent, le thiosulfate est encore oxydé pour des pH assez élevés où l'iodure ne l'est plus.

IV. — ÉTUDE PRATIQUE DU DOSAGE.

Afin de contrôler la précision du dosage, les solutions d'iodate et d'acide chlorhydrique utilisées ont été titrées séparément, à partir d'une même solution de thiosulfate 0,0948 N. Cette manière d'opérer permet d'éliminer toute erreur due à l'inexactitude du titre de l'une ou l'autre des solutions.

1° Titrage de la solution d'iodate (3).

On ajoute à la solution d'iodate à titrer un excès d'iodure de potassium et d'acide; l'iode formé est ensuite titré par le thiosulfate.

2° *Titration de la solution d'acide (4).*

A un volume connu d'acide à titrer, on ajoute un excès d'iodate et d'iodure. Il se forme une quantité d'iode correspondant à la quantité d'acide introduit; on titre l'iode libéré par le thiosulfate.

3° *Titration d'acide chlorhydrique N/10 par l'iodate.**Influence de l'addition initiale d'iodure.*

On introduit 10 cm³ d'iodate 0,4945 N, du thiosulfate en léger excès; le volume est amené à 50 cm³ et on ajoute l'indicateur. On dose alors par l'acide 0,1191 N. Suivant les expériences, la solution initiale est additionnée ou non de 0,25 g d'iodure de potassium.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

Avec iodure	v = 41,5	cm ³
— —	v = 41,45	cm ³
Sans iodure	v = 41,40	cm ³
— —	v = 41,45	cm ³
— —	v = 41,40	cm ³

l'addition d'iodure n'a donc aucun effet appréciable.

Précision.

En prenant la valeur moyenne $v = 41,45$ cm³, nous trouvons pour l'acide le titre = 0,1193 N.

Or, le titre trouvé directement était 0,1191 N, soit un écart de 2/1.000.

Choix de l'indicateur.

Nous avons essayé un certain nombre d'indicateurs; le plus favorable est l'indicateur mixte :

3 parties vert de bromocrésol à 0,2 0/0 dans l'alcool;

2 parties rouge de méthyle à 0,2 0/0 dans l'alcool.

Il n'y a pas de correction à faire si on dose à teinte lilas. Le changement de couleur (bleu vert à lilas) est net et peut être observé à la lumière électrique.

Mode opératoire.

On introduit 10 cm³ de solution titrée 0,5 N environ d'iodate, 15 cm³ d'une solution de thiosulfate à 100 g de sel à 5 H₂O par litre, 25 cm³ d'eau distillée et 10 gouttes d'indicateur mixte, vert de bromocrésol — rouge de méthyle.

On fait tomber dans cette solution l'acide chlorhydrique 0,1 N environ à titrer, en agitant continuellement. On dose à teinte lilas de l'indicateur; les dernières gouttes doivent être ajoutées lentement, car la réaction est lente et la coloration ne se stabilise pas immédiatement; la teinte lilas doit persister 3 minutes après addition de la dernière goutte d'acide.

On peut augmenter la précision en prenant comme solution de comparaison un même volume de solution tampon de pH = 4,8 contenant la même quantité d'indicateur mixte.

Précision = 2 0/00.

— solution tampon de pH = 4,8: 4,8 cm³ acide acétique pur, 16,3 g acétate de sodium, dans un litre d'eau distillée.

4^o Titrage d'acide chlorhydrique N/100.

Avec des réactifs 10 fois plus dilués, le volume d'acide ajouté variait entre 41,35 et 41,5 cm³. Précision 4 0/00. Dans ce cas, il est indispensable de se référer à une solution de comparaison, comme il a été dit pour le dosage d'acide N/10.

Le pH au point équivalent est 4,8.

BIBLIOGRAPHIE. — (1) I. M. KOLTHOFF, *J. American Chem. Soc.*, 1926, **48**, 1447 et *Pharm. Weekblad*, 1926, **63**, 37. — (2) HAHN-HERTRICH, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1923, **56**, 1729. — (3) I. M. KOLTHOFF, *Volumetric Analysis*, trad. Furman, 1929; John WILEY, New-York, t. 2, p. 385. — (4) I. M. KOLTHOFF, *Pharm. Weekblad*, 1920, **57**, 63. Bibliographie complète dans : I. M. KOLTHOFF, *Volumetric Analysis*, t. 2, p. 389.

(Laboratoire de Chimie Analytique
de l'École de Physique et Chimie Industrielles.)

N^o 74. — Contribution à l'étude de l'absorption des phénylhydrazides de quelques diacides. — II. Phénylhydrazides de l'acide phtalique; par Mlle D. BIQUARD et P. GRAMMATICAKIS.

(26.2.1942.)

L'étude de l'absorption dans l'U-V moyen et le visible des différentes phénylhydrazides et α -méthyl-phénylhydrazides de l'acide phtalique obtenues par condensation de l'anhydride phtalique avec la phénylhydrazine et l' α -méthyl-phénylhydrazine a permis aux auteurs de vérifier les observations qu'ils avaient énoncées précédemment.

Les deux formes cristallines de la β,β -phtalyl-phénylhydrazine et de la β,β -phtalyl- α -méthyl-phénylhydrazine ont été étudiées, au point de vue spectral, en solution et à l'état solide.

D'autre part, l'étude de la 3-phénylhydrazo-phtalide a montré que ce composé était tout à fait différent de la β,β -phtalyl-phénylhydrazine.

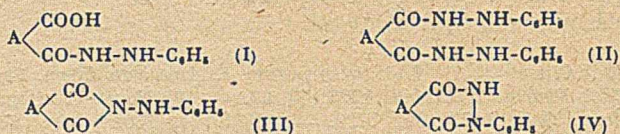
Enfin, l'étude spectrale et chimique des phénylhydrazides de même type des acides phtalique et maléique a permis de démontrer que la maléïnyl-phénylhydrazine décrite jusqu'alors comme étant β,β -maléïnyl-phénylhydrazine était en réalité l' α,β -maléïnyl-phénylhydrazine.

Nous avons montré précédemment (1) que l'on pouvait étendre aux phénylhydrazides des diacides les observations qui avaient été faites lors de l'étude spectrale des phénylhydrazides des monoacides (2).

Au cours de ces recherches (2), nous avons indiqué les modifications du spectre d'absorption de la phénylhydrazine provoquées par la substitution d'un ou de plusieurs hydrogènes du groupe hydrazinique de la molécule par divers radicaux acidyles aliphatiques ou aromatiques.

L'étude spectrale des phénylhydrazides des diacides présentait d'autant plus d'intérêt qu'un diacide peut donner par condensation avec la phénylhydrazine plusieurs combinaisons de types différents dont, souvent, il n'est pas aisé de déterminer la structure à l'aide de moyens chimiques.

En désignant par $A \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{matrix}$ un diacide ($A <$ étant un radical gras ou aromatique) on peut envisager pour les produits de condensation de ce composé avec la phénylhydrazine les types suivants de structure :

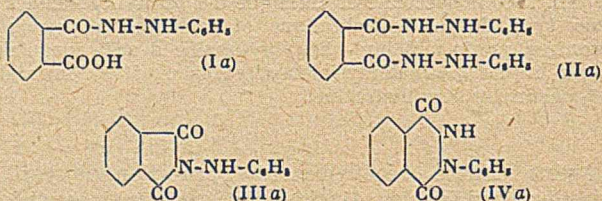


Dans les formules de structure précédentes, le radical $A <$ se trouve lié à un ou plusieurs chromophores complexes. Si ce radical $A <$ ne présente pas d'absorption propre dans le domaine spectral d'absorption de la phénylhydrazine, l'influence qu'il exercera sur l'absorption des composés considérés ne résultera que de la distance imposée par sa présence aux chromophores complexes de la molécule, et l'on sait que l'influence qui s'exerce entre deux chromophores diminue très rapidement lorsque leur distance augmente.

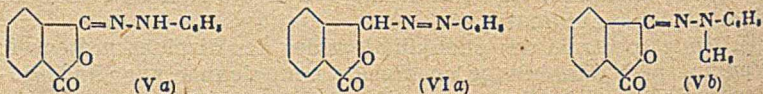
Si le radical $A <$ absorbe dans la région spectrale d'absorption de la phénylhydrazine, son influence sur l'absorption des substances étudiées résultera d'une part de son absorption propre et, d'autre part, de l'action qu'il exercera en tant que chromophore sur les chromophores complexes de la molécule.

Les phénylhydrazides des acides malonique et succinique étudiées précédemment correspondent au premier de ces cas. Dans le présent mémoire nous étudierons les phénylhydrazides de l'acide phtalique pour lesquelles le radical $A <$ est $\text{C}_6\text{H}_4 <$ qui présente une absorption propre dans le domaine spectral d'absorption de la phénylhydrazine.

L'anhydride phtalique peut donner par condensation avec la phénylhydrazine les quatre combinaisons correspondant aux différents types de structure citées précédemment :

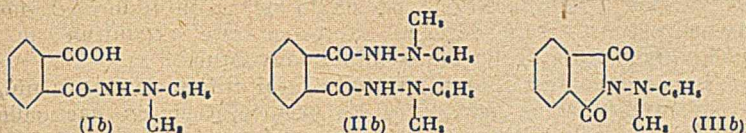


Toutefois, la substance de départ étant, dans ce cas-ci, l'anhydride phtalique, on pourrait envisager que la phénylhydrazine réagissant avec l'oxygène d'un des groupes carbonyles de l'anhydride phtalique, il se formât, à la place du composé IIIa, son isomère Va qui pourrait s'isomériser en VIa.



Cette forme VI a devient impossible si l'on utilise, à la place de la phénylhydrazine, une phénylhydrazine α -alcoylée. Dans

ce cas, le composé de structure IVa ne peut exister. Si l'on emploie, par exemple, l' α -méthyl-phénylhydrazine, aux composés Ia, IIa, IIIa, correspondront les substances Ib, IIb et IIIb :



et, de même que précédemment, on pourra envisager, à la place de IIIb l'isomère Vb.

Nous avons étudié l'absorption dans l'ultra-violet moyen et le visible de ces phénylhydrazides et α -méthyl-phénylhydrazides de l'acide phtalique.

Nous avons toujours observé une analogie complète entre les courbes de la phénylhydrazide et de l' α -méthyl-phénylhydrazide correspondante, analogie provenant d'une structure semblable (fig. 1, courbes 1 et 3, 4 et 6; fig. 2, courbes 1 et 2).

L'étude spectrale de ces différentes phénylhydrazides de l'acide phtalique nous a permis de vérifier ce que nous avons énoncé précédemment :

1° La monophénylhydrazide de l'acide phtalique (Ia) (fig. 1, courbe 1) et la mono- $[\alpha$ -méthyl-phénylhydrazide] de l'acide phtalique (Ib) (fig. 1, courbe 3) qui ne se différencient d'une β -acidyl-phénylhydrazine que par la présence dans la molécule du groupe —COOH en ortho, rentrent dans la catégorie de ces produits et possèdent une courbe d'absorption tout à fait semblable (forme et position) à celle de la β -benzoyl-phénylhydrazine (fig. 1, courbe 2);

2° La di- β . β' -phénylhydrazide de l'acide phtalique (IIa) (fig. 1, courbe 4) et la di- β . β' - $[\alpha$ -méthyl-phénylhydrazide] de l'acide phtalique (IIb) (fig. 1, courbe 6) ont des courbes d'absorption qui correspondent à celle de la β -acidyl-phénylhydrazine correspondante (la β -benzoyl-phénylhydrazine) prise en concentration double (fig. 1, courbe 8); ces courbes sont à peu près identiques, respectivement à celles des composés Ia et Ib étudiés en concentration double (fig. 1, courbes 5 et 7);

3° La β . β -phtalyl-phénylhydrazine (IIIa), la β . β -phtalyl- α -méthyl-phénylhydrazine (IIIb) et l' α . β -phtalyl-phénylhydrazine (IVa) possèdent chacune dans leurs formules de structure un hétérocycle, d'ailleurs différent, dans la constitution duquel entrent deux des atomes de carbone du noyau benzénique de l'acide phtalique. Dans ces conditions, l'influence de la cyclisation et du radical A \angle (ici le groupe phénylène), amènent des modifications profondes des courbes d'absorption de ces composés vis-à-vis de celles des β -acidyl-phénylhydrazine et α . β -diacidyl-phénylhydrazine correspondantes (fig. 2 et 4).

A. — β . β -phtalyl-phénylhydrazine (IIIa) et β . β -phtalyl- α -méthyl-phénylhydrazine (IIIb). — Pour ces composés, on retrouve dans leurs courbes d'absorption les deux bandes observées dans l'ultra-violet moyen pour la phénylhydrazine (fig. 2, courbe 3), mais celles-ci présentent un élargissement et on note de plus une augmentation de la valeur de l'intensité de l'absorption. Enfin, il y a apparition d'une troisième bande qui se trouve en partie dans la région du spectre visible (fig. 2, courbes 1 et 2).

Afin de montrer que la $\beta.\beta$ -phtalyl-phénylhydrazine obtenue par action de la phénylhydrazine sur l'anhydride phtalique a bien la constitution IIIa correspondant au nom qui lui a été attribué et non pas la structure de la 3-phénylhydrazo-phtalide (Va), nous avons préparé cette dernière substance par oxydation de la phénylhydrazone de l'acide *o*-phtalaldéhydrique (3).

Nous avons ainsi obtenu un produit qui diffère de la $\beta.\beta$ -phtalyl-phénylhydrazine par toutes ses propriétés et, en particulier, par son spectre d'absorption dans le visible et l'ultra-violet (fig. 2, courbes 1 et 9).

La $\beta.\beta$ -phtalyl-phénylhydrazine et la $\beta.\beta$ -phtalyl- α -méthyl-phénylhydrazine ayant la même structure, la possibilité d'existence de ce dernier composé sous la forme Vb se trouve, par suite, également écartée.

REMARQUE I. — La courbe d'absorption de la 3-phénylhydrazo-phtalide (fig. 2, courbe 9) est tout à fait semblable à celles de la phénylhydrazone et méthylphénylhydrazone de l'acide *o*-phtalaldéhydrique (fig. 2, courbes 5 et 6), la courbe de la 3-phénylhydrazo-phtalide se trouvant placée un peu plus près du visible. Or la phénylhydrazone et la méthylphénylhydrazone de l'acide *o*-phtalaldéhydrique ont bien la forme *phénylhydrazone* car leurs courbes sont tout à fait analogues à celles de la phénylhydrazone de l'*o*-méthyl-benzaldéhyde (4) et de la méthylphénylhydrazone du benzaldéhyde (5). Comme cette dernière substance ne peut exister que sous la forme *phénylhydrazone* (5), il résulte de ces observations que la 3-phénylhydrazo-phtalide possède bien, dans les conditions expérimentales considérées, elle aussi, la structure *phénylhydrazone* correspondant à la formule de constitution Va.

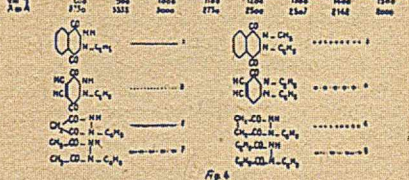
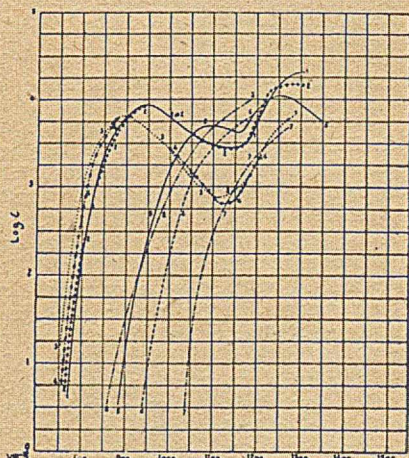
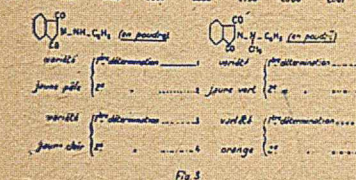
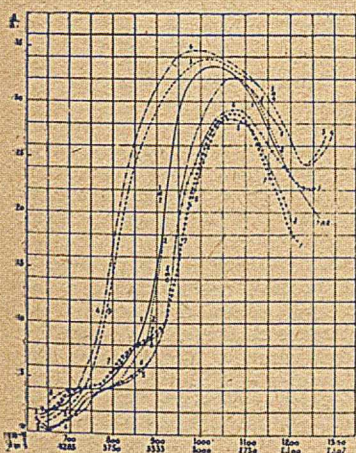
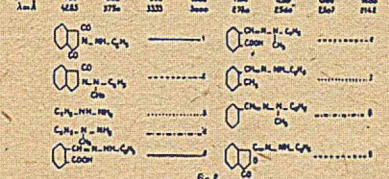
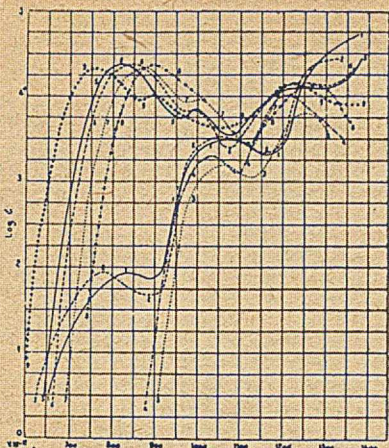
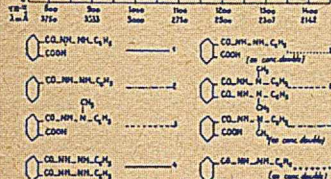
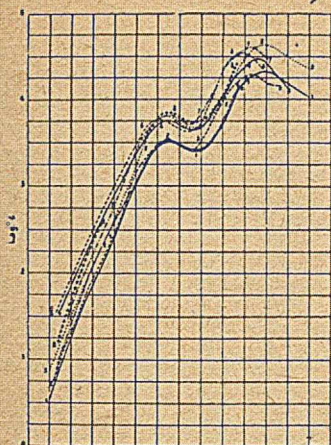
REMARQUE II. — En vue de vérifier les formules de structure IIIa et IIIb que l'on attribue ainsi à la $\beta.\beta$ -phtalyl-phénylhydrazine et à son dérivé N-méthylé en α , nous avons essayé de préparer ces produits par condensation du bromure de phtalimide avec l'aniline ou la N-méthylaniline. Nous n'avons pu obtenir les produits cherchés, la réaction nous ayant toujours conduits à la phtalimide.

La $\beta.\beta$ -phtalyl-phénylhydrazine et la $\beta.\beta$ -phtalyl- α -méthyl-phénylhydrazine existent chacune sous deux variétés cristallines qui ne diffèrent l'une de l'autre que par la couleur et la forme (6). Dans ces deux cas, les différences disparaissent par la mise en solution de ces produits, et, pour cette raison, F. D. Chattaway et D. F. S. Wunsch (7) ont été conduits à considérer provisoirement ces deux variétés comme des formes différentes d'un composé polymorphe.

Plus tard, N. V. Sidgwick (8) puis F. D. Chattaway et W. J. Lambert (9) sont arrivés à la même conclusion à la suite de recherches qu'ils effectuèrent afin de déterminer la nature de l'isomérisie physique existant entre les deux variétés de chacun de ces composés.

Nous avons étudié l'absorption dans le spectre visible et ultra-violet moyen des deux variétés de chacun de ces produits, en solution et à l'état solide.

Nous avons vérifié qu'en solution dans l'alcool et dans l'éther anhydre, les courbes d'absorption des deux formes du même composé sont absolument identiques. Dans le cas de la $\beta.\beta$ -phtalyl-phénylhydrazine, nous avons opéré dans un plus grand nombre de solvants (alcool, éther anhydre, dioxane anhydre, acide acétique pur, alcool chlorhydrique N/2) et nous avons toujours observé



des courbes absolument *superposables*; l'influence des solvants sur les spectres d'absorption de ces substances s'est montrée d'ailleurs extrêmement faible.

L'étude de l'absorption des deux variétés de ces « polymorphes »

à l'état *solide* nous a montré que pour la β - β -phtalyl-phénylhydrazine qui se présente sous les formes *jaune très pâle* et *jaune clair*, la différence existant entre les courbes d'absorption de ces deux variétés consistait surtout en un élargissement de la bande principale d'absorption et en un léger déplacement de celle-ci vers le visible pour la variété *jaune clair* (fig. 3, courbes 3 et 4) par rapport à la courbe de la forme *jaune très pâle* (fig. 3, courbes 1 et 2). Dans le cas de la β - β -phtalyl- α -méthyl-phénylhydrazine qui existe sous les formes *jaune vert* et *orange*, la bande principale d'absorption semble occuper la même position, dans le spectre, pour les deux variétés *jaune vert* (fig. 3, courbes 5 et 6) et *orange* (fig. 3, courbes 7 et 8), mais dans la région d'absorption comprise entre 4.900 Å et 3.330 Å, la courbe de la forme *orange* présente deux bandes faibles que l'on ne retrouve qu'à peine indiquées et déplacées vers le visible pour la variété *jaune vert*.

Par suite du mode opératoire utilisé pour l'étude de l'absorption des solides (10) (voir partie expérimentale), pour une petite absorption de la substance la sensibilité est faible et par conséquent, dans le cas des produits ici étudiés, il est difficile de comparer les courbes des composés à l'état solide et à l'état dissous. D'ailleurs, de toute façon, il ne peut être question que de comparer la position des bandes, les ordonnées relatives aux courbes des produits étudiés à l'état solide correspondant à une unité arbitraire.

B. — α - β -phtalyl-phénylhydrazine (IVa). — Pour ce composé, la nature de l'hétérocycle formé dans ce cas amène des modifications profondes de sa courbe d'absorption (fig. 4, courbe 1) vis-à-vis de celle d'une α - β -diacidyl-phénylhydrazine comparable (la α - β -dibenzoyl-phénylhydrazine: fig. 4, courbe 8).

REMARQUE. — Nous avons vu antérieurement (1) que les courbes de l' α - β -succinyl-phénylhydrazine (fig. 4, courbe 6) et de l' α - β -diacétyl-phénylhydrazine (fig. 4, courbe 7) étaient identiques quant à la forme, la courbe de l' α - β -succinyl-phénylhydrazine se trouvant placée beaucoup plus près du visible; ce déplacement correspondait à la soudure des deux restes acidyles avec formation d'un cycle.

Si nous considérons maintenant l' α - β -malonyl-phénylhydrazine (fig. 4, courbe 5), nous voyons que ce composé possède également un cycle, mais dans ce dernier cas les deux groupes C = O étant fixés sur le même carbone, l'influence mutuelle qui s'exerce entre les chromophores complexes est plus forte que pour l' α - β -succinyl-phénylhydrazine (fig. 4, courbe 6), et, par suite, en plus du déplacement de la courbe d'absorption vers le visible, on observe aussi pour l' α - β -malonyl-phénylhydrazine une modification de la forme de la courbe vis-à-vis de celle de l' α - β -diacétyl-phénylhydrazine (fig. 4, courbe 7).

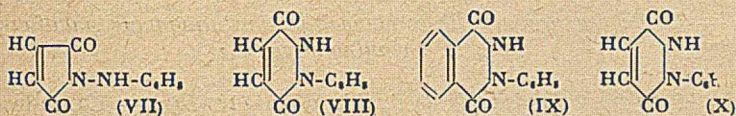
Notons enfin que l' α - β -malonyl-phénylhydrazine est un dérivé à la fois de la 1-phényl-pyrazolone-(5) et de la 1-phényl-pyrazolone-(3). Sa courbe d'absorption dans l'ultra-violet moyen (fig. 4, courbe 5) présente les deux bandes caractéristiques que nous avons observées pour chacun des dérivés alcoylés de la 1-phényl-pyrazolone-(5) étudiés dans un travail précédent (11).

Lors de notre étude sur les phénylhydrazides des monoacides (2), nous avons noté le fait que les courbes de la β -benzoyl-phénylhydrazine et de la β -crotonoyl-phénylhydrazine étaient sensiblement identiques et que le même phénomène pouvait être observé en comparant les courbes d'absorption des anilides des acides benzoïque et crotonique, tout se passant comme si une seule

des doubles liaisons du noyau benzénique (celle qui se trouve en conjugaison avec la double liaison du groupe C=O) participait à l'absorption de ces substances dans l'ultra-violet moyen, les autres liaisons restant inactives.

Nous avons pensé que cette analogie des spectres d'absorption de quelques dérivés des acides *benzoïque* et *crotonique* devrait se retrouver également pour certains dérivés des acides *phthalique* et *maléique*, en particulier pour les phénylhydrazides de même type. Effectivement, nous avons pu constater à nouveau cette analogie pour ces derniers composés et ceci nous a permis de relever dans la littérature une erreur relative à la constitution d'un produit de condensation de l'anhydride maléique avec la phénylhydrazine.

Nous avons observé que le produit, décrit par différents auteurs (12) comme étant la β . β -maléinyl-phénylhydrazine (VII) et dont nous avons publié précédemment le spectre d'absorption dans l'ultra-violet moyen (1), avait une courbe d'absorption (fig. 4, courbe 3) très différente de celle du dérivé correspondant de l'anhydride phthalique, la β . β -phtalyl-phénylhydrazine (IIIa) (fig. 2, courbe 1) mais, par contre, cette courbe était tout à fait analogue à celle de l' α . β -phtalyl-phénylhydrazine (IVa) (fig. 4, courbe 1).



Cette grande analogie dans la forme et la position des courbes d'absorption devait correspondre à une même structure et il semblait dès lors certain que la prétendue β . β -maléinyl-phénylhydrazine (VII) était en réalité l' α . β -maléinyl-phénylhydrazine (VIII).

Afin de confirmer ces résultats, nous avons commencé une étude des dérivés de condensation de l'anhydride maléique avec la phénylhydrazine et l' α -méthyl-phénylhydrazine. Ces recherches, encore inachevées, nous ont toutefois montré qu'au point de vue chimique, également, nous devons attribuer à la maléinyl-phénylhydrazine considérée une structure analogue à celle de l' α . β -phtalyl-phénylhydrazine (voir partie expérimentale).

Cette identité de structure des α . β -maléinyl-phénylhydrazine et α . β -phtalyl-phénylhydrazine qui se manifeste par une analogie dans les spectres d'absorption ultra-violet et dans le comportement chimique de ces composés nous a conduits à penser que dans la formule développée de l' α . β -phtalyl-phénylhydrazine les doubles liaisons du noyau benzénique doivent être disposées de telle sorte que l'hétérocycle figurant dans les formules de structure de ces deux composés IX et X soit *identique*.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

I. — Mesures d'absorption.

Les déterminations spectrales ont été effectuées dans l'ultra-violet moyen et, lorsqu'il y avait lieu, dans le spectre visible.

Les produits ont été étudiés soit en solution, soit à l'état solide.

A. — *Etude des substances à l'état dissous.* — Tous les composés

ont été étudiés en solution dans l'alcool à 95° et nous avons opéré comme à l'ordinaire (1).

B. — *Étude des substances à l'état solide.* — L'étude des spectres d'absorption de certains corps à l'état solide a été réalisée en utilisant la méthode par réflexion décrite par T. Guilmar et R. Freymann (10).

Les courbes ont été tracées en portant en abscisses les fréquences (avec indication des longueurs d'onde correspondantes exprimées en Å) et en ordonnées les valeurs du rapport $\frac{\Delta}{\Delta_0}$ de l'opacité optique du produit à l'opacité optique du carbonate de calcium.

REMARQUE. — 1° L'erreur expérimentale entre deux déterminations est de l'ordre de 5 0/0.

2° Les déviations microphotométriques étant d'autant moins importantes que la lumière réfléchiée par la substance à étudier est plus forte et par conséquent que l'absorption est plus faible, il en résulte une petite sensibilité de la méthode pour les faibles absorptions.

II. — Préparation et purification des substances.

A. — Étude des produits de condensation de l'anhydride phtalique avec la phénylhydrazine.

1° *Mono-phénylhydrazide de l'acide phtalique (Ia).* — Lamelles blanches (alcool à 95°). P. F. lent 167° (déc.), P. F. instantané 212° (déc.). — Cette substance a été préparée (13) par action d'une molécule de phénylhydrazine (10,8 g) sur une molécule d'anhydride phtalique (14,8 g) en solution dans du benzène (275 cm³) chauffé à l'ébullition (rendement 80 0/0).

Analyse (Dumas). — C₁₄H₁₁O₂N₁ Cal. 10,93 Tr. 10,80.

2° *Di-β.β'-phénylhydrazide de l'acide phtalique (IIa).* — Poudre microcristalline blanche (alcool à 95°). P. F. instantané 230° (déc.). — Ce composé a été obtenu en traitant une molécule d'anhydride phtalique (14,8 g) par un grand excès de phénylhydrazine (90 g) sans solvant à la température ordinaire.

Après avoir abandonné le mélange pendant trois jours, on essore le produit formé que l'on lave avec de l'alcool, de l'éther puis de l'éther de pétrole (rendement 70 0/0).

Le produit ainsi obtenu est tout à fait incolore; après plusieurs cristallisations dans de l'alcool, il se présente sous la forme d'une poudre microcristalline blanche. Cette substance est soluble dans l'acétone, peu soluble dans l'alcool et l'acide acétique, très peu soluble dans le chloroforme, à peu près insoluble dans le benzène et l'éther. Son point de fusion *instantané* pris sur le bloc Maquenne est de 230° (déc.); or, pour ce même produit, B. Hötte (13) indique un point de fusion de 191° et J. Scheiber (14) de 161°.

Du fait de ces écarts entre les données de ces auteurs et de nous-mêmes, nous avons préparé ce même produit, la di-β.β'-phénylhydrazide de l'acide phtalique, en opérant suivant B. Hötte (13). Nous avons obtenu de cette façon une substance incolore de P. F. *instantané* 230° (déc.) qui s'est montrée *identique* à l'échantillon décrit ci-dessus.

Analyse. — C₁₀H₁₁O₂N₂ Cal. C 69,36 H 5,20 N 16,18
Tr. C 68,46 H 5,52 N 16,52
et 16,61

Ces écarts entre valeurs trouvées et calculées doivent provenir du fait que le produit considéré brûle très difficilement.

La di-β.β'-phénylhydrazide de l'acide phtalique se décompose par fusion en donnant la β.β-phtalyl-phénylhydrazine.

3° β.β-phtalyl-phénylhydrazine (IIIa). — P. F. 183-184°. — Ce composé a été très étudié par suite de sa propriété d'exister sous deux formes cristallines.

Nous l'avons préparé, avec un bon rendement, en faisant agir, à la température ordinaire, la phénylhydrazine (0,1 mol.) sur une solution d'anhydride phtalique (0,1 mol.) dans l'acide acétique cristallisable (100 cm³); dans ces conditions, il se forme à peu près *uniquement* la β.β-phtalyl-phénylhydrazine.

REMARQUE. — Nous avons tenté de préparer la β.β-phtalyl-phénylhydrazine en condensant l'aniline avec la N-bromo-phtalimide (16) ou la N-chloro-phtalimide (17). Tous les essais ont échoué et nous avons chaque fois obtenu de la phtalimide.

Obtention des deux variétés cristallines. — Nous avons obtenu ces deux variétés à l'état pur, l'une sous la forme de cristaux *jaune clair* et l'autre sous la forme de cristaux *jaune pâle*.

a) VARIÉTÉ JAUNE CLAIR. — Cette forme a été très facilement obtenue en opérant la cristallisation de la β.β-phtalyl-phénylhydrazine dans une étuve chauffée vers 90-100°. Le solvant utilisé a été l'acide acétique ou, de préférence, le toluène.

Les cristaux *jaune clair*, ainsi formés, fondent à 183-184°, le point de fusion étant déterminé *instantanément* par projection sur le bloc Maquenne ou par chauffage du produit à partir de la température ordinaire.

b) VARIÉTÉ JAUNE TRÈS PALE. — Pour obtenir cette forme nous avons opéré suivant F. Dunlap (6), le solvant étant l'alcool ou l'acide acétique. La concentration doit être telle que la cristallisation ne commence que lorsque la solution est revenue à la température ordinaire. Parfois, à côté des cristaux *jaune pâle* ayant la forme de larges aiguilles plates, se trouvent quelques cristaux de la variété *jaune clair* qu'il est très facile de séparer à la pince.

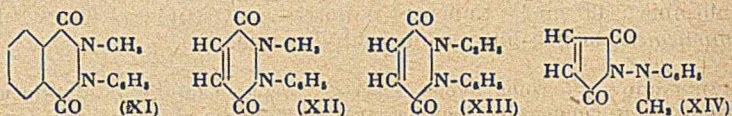
Si l'on chauffe ces cristaux *jaune pâle* sur le bloc Maquenne, il se produit un changement de couleur à une température qui varie suivant la vitesse du chauffage mais qui est voisine de 130°: il y a transformation de la forme *jaune pâle* en forme *jaune clair* et, le chauffage continuant, on observe la fusion du produit comme ci-dessus à 183-184°;

4° α.β-phtalyl-phénylhydrazine (IVa). — Petits cristaux brillants agglomérés (alcool à 95°). P. F. 212°. — Cette substance a été préparée avec un bon rendement en faisant agir la phénylhydrazine (0,5 mol.) sur une solution alcoolique concentrée bouillante d'anhydride phtalique (0,5 mol. dans 325 cm³ d'alcool). La préparation a été chauffée 24 heures à reflux; après que l'alcool ait été distillé à la pression ordinaire, le résidu solide a été dissous dans du chloroforme et la solution chloroformique épuisée avec une solution aqueuse diluée de potasse. L'α.β-phtalyl-

phénylhydrazine est précipitée, ensuite, de la solution de potasse par addition d'acide chlorhydrique.

REMARQUE. — B. Hötte (13) a contesté l'exactitude du travail de G. Pellizari (19) qui préparait l' α . β -phtalyl-phénylhydrazine en faisant agir des quantités équimoléculaires d'anhydride phtalique et de phénylhydrazine, comme nous-mêmes l'avons préparée; il a prétendu n'avoir pu obtenir l' α . β -phtalyl-phénylhydrazine que lorsqu'il prenait 2 molécules de phénylhydrazine pour 1 molécule d'anhydride phtalique.

[β -MÉTHYL- α . β -PHTALYL-PHÉNYLHYDRAZINE (XI). — Aiguilles incolores (alcool + éther). P. F. 125°. — Ce produit a été préparé en faisant agir l'iodure de méthyle sur le sel de potassium de l' α . β -phtalyl-phénylhydrazine en solution dans l'alcool.



La β -méthyl- α . β -phtalyl-phénylhydrazine ainsi obtenue, purifiée par des cristallisations dans de l'alcool additionné d'un peu d'éther, est un produit tout à fait incolore qui se présente sous forme de belles aiguilles fondant à 125°.

REMARQUE. — G. Pellizari (20) ayant décrit la β -méthyl- α . β -phtalyl-phénylhydrazine comme étant un produit jaune, nous avons cherché à obtenir à nouveau ce composé en utilisant le procédé de préparation de cet auteur. La β -méthyl- α . β -phtalyl-phénylhydrazine ainsi obtenue était tout à fait incolore et identique à notre précédent échantillon.

B. — Etude des produits de condensation de l'anhydride phtalique avec l' α -méthyl-phénylhydrazine.

1° Mono-[α -méthyl-phénylhydrazide] de l'acide phtalique (Ib). — P. F. 183° (déc.). — Ce composé, qui, à notre connaissance, n'a pas encore été décrit, a été obtenu avec un rendement à peu près quantitatif en faisant agir une molécule d' α -méthyl-phénylhydrazine (4,7 g) sur une molécule d'anhydride phtalique (5,8 g) en solution dans du benzène (150 cm³) à la température ordinaire. Le produit ainsi formé est essoré après quelque temps de repos.

Purifiée par des cristallisations dans un mélange d'éther (additionné d'une très faible quantité d'alcool) et d'éther de pétrole, la mono-[α -méthyl-phénylhydrazide] de l'acide phtalique cristallise sous forme de très petites écailles incolores de P. F. 183° (déc.).

Analyse. — C₁₁H₁₁O₂N, Cal. C 66,66 H 5,18 N 10,37
Tr. C 66,75 H 5,59 N 10,64

Ce composé est extrêmement soluble dans l'alcool, très soluble dans l'acétone et l'acide acétique, peu soluble dans l'éther et le chloroforme, à peu près insoluble dans le benzène et l'éther de pétrole. Par fusion, il se décompose et donne la β . β -phtalyl- α -méthyl-phénylhydrazine (P. F. 125°).

2° Di- β . β' -[α -méthyl-phénylhydrazide] de l'acide phtalique (IIB). — P. F. instantané 203°. — Cette substance, qui, à notre connaissance, n'a pas encore été décrite, a été obtenue en faible quantité à côté de la β . β -phtalyl- α -méthyl-phénylhydrazine

lorsque l'on chauffe 1 h. 1/2 à 130° un mélange d'une molécule d'anhydride phtalique (5,8 g) et de deux molécules d' α -méthyl-phénylhydrazine (9,4 g). Après refroidissement, on essore la masse cristalline formée qui est constituée par un mélange de cristaux blancs et jaunes que l'on lave à l'alcool et à l'éther et que l'on sépare facilement par des dissolutions et cristallisations fractionnées par suite de leur différence de solubilité dans l'alcool.

Le produit jaune, très soluble dans l'alcool, est constitué par de la β . β -phtalyl- α -méthyl-phénylhydrazine et le produit blanc, par de la di- β . β' -[α -méthyl-phénylhydrazide] de l'acide phtalique. Cette dernière substance, qui est très peu soluble dans l'alcool, se présente à l'état brut sous forme de granules blanches; purifiée par des cristallisations dans de l'alcool suivies de lavage à l'éther, solvant dans lequel elle est insoluble, la di- β . β' -[α -méthyl-phénylhydrazide] de l'acide phtalique se présente sous forme de très beaux petits cristaux brillants et incolores (prismes) de point de fusion *instantané* 203°.

Analyse. — $C_{11}H_{11}O_2N_2$ Cal. C 70,58 H 5,88 N 14,90
Tr. C 71,03 H 6,25 N 15,70

Comme le produit correspondant (IIa) de la série de la phénylhydrazine, ce composé brûle difficilement.

REMARQUE I. — Nous avons essayé d'obtenir la di- β . β' -[α -méthyl-phénylhydrazide] de l'acide phtalique par action de l' α -méthyl-phénylhydrazine sur la β . β -phtalyl- α -méthyl-phénylhydrazine, le terme correspondant de la série de la phénylhydrazine ayant été obtenu d'une façon analogue. Nous avons chauffé plusieurs heures, au bain-marie, des quantités équimoléculaires d' α -méthyl-phénylhydrazine et de β . β -phtalyl- α -méthyl-phénylhydrazine en solution alcoolique; dans ces conditions, nous avons récupéré la matière première inaltérée.

REMARQUE II. — Contrairement à la di- β . β' -phénylhydrazide de l'acide phtalique, la di- β . β' -[α -méthyl-phénylhydrazide] de l'acide phtalique chauffée à son point de fusion, sur le bloc Maquenne, ne semble pas subir de décomposition.

3° β . β -phtalyl- α -méthyl-phénylhydrazine (IIIb). — P. F. 125°. — Cette substance a été préparée très facilement en chauffant à reflux des quantités équimoléculaires d' α -méthyl-phénylhydrazine et d'anhydride phtalique en solution soit dans l'alcool, soit dans le benzène, soit dans l'acide acétique. Nous l'avons également obtenue en faisant agir une molécule d' α -méthyl-phénylhydrazine sur une molécule d'anhydride phtalique, *sans solvant*, à 130°.

En opérant dans le benzène à l'ébullition (10 heures), le rendement est à peu près quantitatif : 5,8 g d'anhydride phtalique sont dissous dans 120 cm³ de benzène et, à la solution bouillante, on ajoute 4,7 g d' α -méthyl-phénylhydrazine.

Analyse (Dumas). — $C_{11}H_{11}O_2N_2$ Cal. 11,11 Tr. 10,94.

REMARQUE I. — Nous avons également obtenu la β . β -phtalyl- α -méthyl-phénylhydrazine avec un bon rendement en chauffant plusieurs heures à l'ébullition une solution de β . β -phtalyl-phénylhydrazine dans de la potasse alcoolique avec un excès d'iodure de méthyle.

REMARQUE II. — Comme pour la β . β -phtalyl-phénylhydrazine, nous avons essayé de préparer la β . β -phtalyl- α -méthyl-phénylhydrazine en condensant la N-bromo-phtalimide avec la N-méthyl-aniline. Les résultats ont également été négatifs.

Obtention des deux variétés cristallines. — La β . β -phtalyl- α -

méthyl-phénylhydrazine possède, de même que la β . β -phtalyl-phénylhydrazine, la propriété d'exister sous *deux variétés cristallines* qui ont été déjà décrites par F. D. Chattaway et D. F. S. Wunsch (7), l'une *jaune orange* et l'autre *jaune vert*.

a) VARIÉTÉ JAUNE ORANGE. — Nous avons obtenu cette forme à l'état pur en opérant la cristallisation de la β . β -phtalyl- α -méthyl-phénylhydrazine en solution dans du toluène dans une étuve réglée préalablement à 60°.

Les cristaux obtenus se présentent sous forme d'aiguilles *jaune orange* qui fondent à 125°.

b) VARIÉTÉ JAUNE VERT. — Pour obtenir cette forme, nous avons dissous la β . β -phtalyl- α -méthyl-phénylhydrazine dans de l'alcool de telle sorte que la solution soit presque saturée à la température ordinaire. La concentration doit être telle que la cristallisation ne commence à la température ordinaire que par l'introduction d'une amorce constituée par un cristal *jaune vert*. De cette façon, nous avons obtenu, côte à côte, au bout d'un certain nombre de jours, les deux espèces cristallines parmi lesquelles la variété *jaune vert* domine très nettement; ces deux espèces, sont séparées à la pince: la variété *jaune vert* se présente sous forme de gros cristaux tandis que la variété *jaune orange* se trouve sous forme d'aiguilles.

La variété *jaune vert* chauffée se transforme avant son point de fusion (vers 110°) en variété *jaune orange* et, le chauffage continuant, on observe le point de fusion de cette dernière forme à 125° comme plus haut.

C. — α . β -malonyl-phénylhydrazine. — P. F. 198°.

Cette substance a été préparée en faisant agir une molécule de β -acétyl-phénylhydrazine (30 g) sur une molécule d'acide malonique (21 g) en présence d'une molécule de trichlorure de phosphore (56 g) (21); elle a été purifiée par des cristallisations dans un mélange hydroalcoolique à 50 0/0 en la traitant par du noir végétal.

L' α . β -malonyl-phénylhydrazine ainsi purifiée se présente sous forme de merveilleuses lamelles nacrées qui fondent à 198°.

REMARQUE. — Comme A. Michaelis et K. Schenk (21) ont indiqué pour ce composé un point de fusion de 192° et comme la *di*- β . β '-phénylhydrazide de l'acide malonique fond à 202°, nous avons vérifié que nous étions bien en présence de l' α . β -malonyl-phénylhydrazine en prenant le point de fusion du mélange de ce produit et de la *di*- β . β '-phénylhydrazide de l'acide malonique préparée par ailleurs (2); nous avons trouvé une dépression très nette, le mélange fondant à 185°. Les spectres d'absorption de ces deux produits sont d'ailleurs très différents.

D. — α . β -maléinyl-phénylhydrazine (X). — P. F. instantané 265°.

Cette substance a été préparée avec un excellent rendement par action d'une molécule de phénylhydrazine (5,5 g) sur une molécule d'anhydride maléique (5 g) en solution dans de l'acide acétique pur (20 cm³). Le mélange a été chauffé environ 20 minutes à reflux. L' α . β -maléinyl-phénylhydrazine cristallise au sein du mélange et le produit restant en solution précipite par addition ultérieure d'eau.

Purifié par des cristallisations dans de l'alcool à 95°, ce com-

posé se présente alors sous forme de feuillets blancs nacrés ou de petites aiguilles de point de fusion instantané 265°. Il se dissout très facilement dans la potasse à froid et reprécipite inchangé par addition d'acide.

β-méthyl-α.β-maléinyl-phénylhydrazine (XII). — P. F. 69° environ. — Ce produit s'obtient en faisant agir l'iodure de méthyle sur le sel de potassium de l'*α.β-maléinyl-phénylhydrazine* en solution alcoolique.

Il est extrêmement soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène, le chloroforme, l'acétate d'éthyle. Nous l'avons recristallisé dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, mais nous n'avons jamais pu l'obtenir optiquement pur, il se trouvait toujours souillé d'iode.

Analyse (Dumas). — C₁₁H₁₀O₂N₂ Cal. 13,86 Tr. 13,68

β-éthyl-α.β-maléinyl-phénylhydrazine (XIII). — P. F. 87°. — Cette substance a été préparée, comme le produit précédent, par action du bromure d'éthyle sur le sel de potassium de l'*α.β-maléinyl-phénylhydrazine* en solution alcoolique. Purifiée par des cristallisations dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, elle se présente sous forme de magnifiques aiguilles blanches soyeuses de point de fusion 87°.

Analyse (Dumas). — C₁₃H₁₂O₂N₂ Cal. 12,96 Tr. 13,30

L'*α.β-maléinyl-phénylhydrazine* a été considérée jusqu'à présent par les différents auteurs comme étant la *β.β-maléinyl-phénylhydrazine*.

Tout d'abord, B. Hötte (13), en chauffant à 140-150° des quantités équimoléculaires d'anhydride maléique et de phénylhydrazine, a obtenu avec beaucoup de difficultés un produit cristallisé jaunâtre de point de fusion 258-259°. L'analyse de sa substance l'a conduit à la formule brute C₁₀H₈O₂N₂. Sans argument chimique à l'appui, il lui a attribué alors la structure de la *β.β-maléinyl-phénylhydrazine*, sans même envisager la possibilité d'avoir obtenu l'isomère *α.β*, probablement par analogie avec ce qu'il avait observé dans la série des phtalyl-phénylhydrazines. Il considérait en effet, contrairement à ce que nous avons constaté, que la préparation de l'*α.β-phtalyl-phénylhydrazine* exige la mise en action de deux molécules de phénylhydrazine pour une molécule d'anhydride phtalique.

Par la suite, P. Duden (22), puis E. Jolles (23), se basant sur les résultats obtenus par B. Hötte, ont identifié à la *β.β-maléinyl-phénylhydrazine* décrite par cet auteur le composé qu'ils avaient préparé en faisant agir la phénylhydrazine soit sur l'acide soit sur l'anhydride maléique en solution acétique.

Enfin, lors d'une précédente étude sur les phénylhydrazides des diacides (1), nous avons obtenu un produit dont les propriétés correspondaient à celles de la substance décrite par ces différents auteurs et, par suite, nous avons publié sa courbe d'absorption dans l'ultra-violet moyen comme étant celle de la *β.β-maléinyl-phénylhydrazine*. Or l'étude présente effectuée sur les phtalyl-phénylhydrazines nous permet de montrer que nous étions en présence de l'*α.β-maléinyl-phénylhydrazine*.

Nous avons déjà exposé plus haut les raisons d'ordre spectral qui nous font attribuer à la *maléinyl-phénylhydrazine* considérée la structure d'une phénylhydrazine *α.β-disubstituée* (VIII).

Au point de vue chimique, nous avons constaté, ainsi que P. Duden l'avait noté, que la maléinyl-phénylhydrazine considérée ne présente pas la réaction colorée de Bülow caractéristique des hydrazides symétriques. Or, nous avons observé que l' α . β -phtalyl-phénylhydrazine et l' α . β -malonyl-phénylhydrazine ne donnent pas non plus de coloration avec le perchlorure de fer et l'acide sulfurique concentré tandis que la β . β -phtalyl-phénylhydrazine et la β . β -malonyl-phénylhydrazine fournissent une coloration rouge violet avec ces réactifs.

REMARQUE. — Comme, en particulier, l' α . β -dibenzoyl-phénylhydrazine et l' α . β -diacétyl-phénylhydrazine présentent la réaction colorée de Bülow, il semble que ce soit la présence d'un cycle, dont font partie les deux atomes d'azote de la phénylhydrazine, qui empêche cette réaction de se produire dans le cas des α . β -phtalyl-phénylhydrazine et α . β -malonyl-phénylhydrazine de même que pour notre maléinyl-phénylhydrazine.

D'autre part si la maléinyl-phénylhydrazine considérée a bien la constitution de l' α . β -maléinyl-phénylhydrazine (VIII) que nous lui avons attribuée, le dérivé de même type de structure correspondant à l' α -méthyl-phénylhydrazine *ne peut pas exister*. Au contraire, si nous sommes en présence de la β . β -maléinyl-phénylhydrazine (VII), le dérivé de structure analogue correspondant à l' α -méthyl-phénylhydrazine, la β . β -maléinyl- α -méthyl-phénylhydrazine (XIV), devrait être obtenue aisément par condensation directe de l' α -méthyl-phénylhydrazine et de l'anhydride maléique et ce produit devrait être identique au composé très bien cristallisé (XII) que nous avons préparé ci-dessus par action de l'iodure de méthyle sur le sel de potassium de notre maléinyl-phénylhydrazine.

Or, nous n'avons jamais pu obtenir, jusqu'à présent, de dérivé *cristallisé* en condensant l' α -méthyl-phénylhydrazine et l'anhydride maléique, ni en solution dans l'acide acétique pur, ni en solution benzénique. Et pourtant, dans le cas des phtalyl-phénylhydrazines, nous avons observé que l'anhydride phtalique réagissait aussi facilement sur l' α -méthyl-phénylhydrazine que sur la phénylhydrazine.

Par conséquent, de ces observations et du comportement du produit considéré, on peut déduire qu'on est en présence non pas de la β . β -maléinyl-phénylhydrazine (VII) mais de l' α . β -maléinyl-phénylhydrazine (VIII).

REMARQUE. — Nous poursuivons actuellement l'étude des dérivés de la phénylhydrazine et de l'anhydride maléique. Nous avons répété l'expérience de B. Hötte et avons obtenu un produit blanc de P. F. instantané 265° identique à l' α . β -maléinyl-phénylhydrazine obtenue ci-dessus: identité du point de fusion, du spectre d'absorption U-V, réaction de Bülow négative, etc.

Dans la réaction, nous avons également obtenu une portion résineuse marron brique dont nous n'avons pu extraire de produit bien cristallisé.

E. — 3-phénylhydrazo-phtalide. P. F. 156°.

Cette substance a été préparée par oxydation de la phénylhydrazone de l'acide *o*-phtalaldéhydrique en traitant cette phénylhydrazone en solution acétonique par de la mercuriacétamide (3).

Le produit obtenu, qui a été recristallisé dans de l'acétone aqueux, est jaune et fond à 156° (bain de mercure).

Phénylhydrazone de l'acide o-phtalaldéhydrique. — P. F. instan-

tané 160°. — Cette phénylhydrazone a été obtenue avec un rendement théorique suivant P. C. Mitter et J. N. Sen (3) en faisant agir une molécule de chlorhydrate de phénylhydrazine (5,8 g) en solution aqueuse (150 cm³) sur une molécule d'acide *o*-phtalaldéhydrique (6 g) dissoute dans une solution aqueuse de carbonate de sodium (0,75 mol.). Le produit jaune que nous avons ainsi obtenu a été purifié par des cristallisations dans de l'alcool chaud; son point de fusion *instantané* est de 160° tandis que P. C. Mitter et J. N. Sen indiquent 106°. Nous remarquerons, à ce propos, que le point de fusion de cette substance varie suivant la vitesse du chauffage; toutefois, même en chauffant le produit à partir de la température ordinaire, nous ne sommes jamais arrivés au-dessous de 115-120°.

Étant donnée cette différence dans les indications du point de fusion de la phénylhydrazone de l'acide *o*-phtalaldéhydrique, nous avons contrôlé l'identité et la pureté de notre matière première, l'acide *o*-phtalaldéhydrique, en préparant sa méthyl-phénylhydrazone.

Méthyl-phénylhydrazone de l'acide phtalaldéhydrique. — P. F. 167°. — Cette substance a été obtenue avec un rendement quantitatif, en chauffant des quantités équimoléculaires d' α -méthyl-phénylhydrazine et d'acide *o*-phtalaldéhydrique en solution alcoolique (25). Purifiée par des cristallisations dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole, elle présentait toutes les propriétés indiquées pour ce composé par O. Allendorff et, en particulier, fondait à 167°.

Acide o-phtalaldéhydrique. — P. F. 97°. — Cet acide a été préparé par oxydation ménagée du naphthalène, en milieu alcalin (soude 0,5 N), au moyen du permanganate de potassium (26).

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) Mlle D. BIQUARD et P. GRAMMATICAKIS, *Bull. Soc. Chim. France*, 1940, **7**, 766. — (2) Mlle D. BIQUARD et P. GRAMMATICAKIS, *Bull. Soc. Chim. France*, 1939, **6**, 1599. — (3) P. C. MITTER et J. N. SEN, *J. Chem. Soc.*, 1919, **115**, 1145. — (4) P. GRAMMATICAKIS, *Bull. Soc. Chim. France*, 1941, **8**, 427. — (5) Mme P. RAMART, J. HOCH et M. MARTYNOFF, *Bull. Soc. Chim. France*, 1937, **4**, 481. — (6) F. DUNLAP, *J. amer. chem. Soc.*, 1905, **27**, 1091. — (7) F. D. CHATTAWAY et D. F. S. WUNSCH, *J. Chem. Soc.*, 1911, **99**, 2253. — (8) N. V. SIDGWICK, *J. Chem. Soc.*, 1915, **107**, 672. — (9) F. D. CHATTAWAY et W. J. LAMBERT, *J. Chem. Soc.*, 1915, **107**, 1773. — (10) T. GUILMART et R. FREYMAN, *Revue d'optique théorique et instrumentale*, 1938, **17**, 199; T. GUILMART, *Bull. Soc. Chim. France*, 1938, **5**, 1209. — (11) Mlle D. BIQUARD et P. GRAMMATICAKIS, *Bull. Soc. Chim. France*, 1941, **8**, 246. — (12) B. HÖTTE, *J. prakt. chem.*, 1887, **35**, 295. — P. DUDEN, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1893, **26**, 121. — E. JOLLES, *Gazz. Chim. Italiana*, 1936, **66**, 717. — (13) B. HÖTTE, *J. prakt. chem.*, 1887, **35**, 265. — (14) J. SCHEIBER, *Ann.*, 1912, **389**, 151. — (15) B. HÖTTE, *J. Prakt. chem.*, 1887, **35**, 270. — F. DUNLAP, *J. amer. chem. Soc.*, 1905, **27**, 1091. — (16) K. MEINEL, *Ann.*, 1935, **516**, 242. — (17) J. BREDT et H. HOF, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1900, **33**, 24. — (18) D. R. P., 215.339. *Frtd.* 1908-1910, **9**, 123. — (19) G. PELLIZARI, *Gazz. Chim. Italiana*, 1886, **16**, 204; 1887, **17**, 282; *Giornale l'Orosi*, 1887, Jahrg. X, Heft 6 (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1887, **20**, Referate 512). — (20) G. PELLIZARI, *Gazz. Chim. Italiana*, 1887, **17**, 278. — (21) A. MICHAELIS et K. SCHENK, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1907, **40**, 3568. — (22) P. DUDEN, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1893, **26**, 121. (23) E. JOLLES, *Gazz. Chim. Italiana*, 1936, **66**, 717. — (24) O. WIDMANN, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1894, **27**, 2965. (25) O. ALLENDORFF, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1891, **24**, 2352. — (26) *Organic Syntheses*, t. XVI, p. 68, New-York 1936.

(Laboratoire de Chimie Organique à la Sorbonne).

EXTRAITS DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 27 MARS 1942.

Présidence de M. G. DUPONT, Président.

Sont nommés Membres de la Société :

MM. GODEAU, RACINE, CUISSARD, HILLAIREAUD et BRUSSET.

Est présenté pour être nommé Membre de la Société :

M. Marcel LOIR, ingénieur chimiste I.C.L., licencié ès-sciences, administrateur des parfums Psyché, 142, rue de Courcelles, à Neuilly (Seine). Présenté par MM. PALFRAY et SABETAY.

La Société a reçu l'ouvrage suivant :

L'oxydation chromique en analyse quantitative, par H. CORDEBARD, pharmacien supérieur. Docteur en pharmacie. Nancy, Société d'impressions typographiques, 1941.

M. le Président donne la parole à M. DENIVELLE qui lit une notice nécrologique relative à M. Martin BATTEGAY.

M. Martin BATTEGAY, directeur de l'École supérieure de Chimie de Mulhouse, est mort à Toulouse le 28 février dernier, après une longue maladie.

M. Martin BATTEGAY est né à Mulhouse le 12 juillet 1883; après de brillantes études à l'École de Chimie de cette ville, il fut assistant de Noëlting, sous la direction duquel il prépara une thèse de doctorat qu'il présenta à l'Université de Bâle.

M. BATTEGAY, après divers stages en Suisse et en Autriche, entra comme ingénieur-chimiste dans l'industrie de la teinture et de l'impression sur tissus; il était directeur des Établissements J. Heilmann à Mulhouse, lorsqu'il fut appelé en 1919, à la succession de Noëlting dans la chaire de Chimie appliquée à l'industrie des matières colorantes et des fibres textiles, de l'École de Chimie de sa ville natale. Sans hésitation, M. BATTEGAY abandonna alors une situation industrielle de premier plan, pour se vouer à l'enseignement et à la recherche scientifique à laquelle il n'avait d'ailleurs cessé de s'intéresser tout au long de sa carrière industrielle.

En 1926, M. BATTEGAY prenait la direction de l'École. Il avait été nommé chevalier de la Légion d'Honneur dans la promotion Pasteur en 1924.

La vie de M. BATTEGAY, au cours des vingt dernières années, fut étroitement liée à la vie et au développement de l'École de Chimie de Mulhouse dont il voulut, suivant une tradition déjà ancienne, maintenir l'enseignement au niveau de celui de la Section chimie de l'École Polytechnique fédérale de Zurich. Cette tâche fut à elle seule, lourde, car il s'agissait avec un budget autonome, et pendant longtemps sans aucune subvention de l'État, de faire vivre de nombreuses chaires et d'entretenir outre les laboratoires d'étudiants, des laboratoires de recherches vivants. La réussite de M. BATTEGAY, dans ce domaine, fut complète.

Travailleur infatigable, il mena de front la direction de l'École, son enseignement et ses recherches; très au courant de l'évolution de l'industrie chimique, il sut adapter l'enseignement de l'École aux besoins de cette industrie.

Les anciens collaborateurs et les collègues de M. BATTEGAY se souviendront de son enthousiasme pour la recherche tant en matière de science pure, qu'en matière de sciences appliquées. Quant à ses anciens élèves, ils conserveront tous de ce maître incomparable, un profond souvenir.

Dans une notice qui paraîtra au *Bulletin de la Société chimique*, nous retracerons l'œuvre scientifique du disparu.

I. — *Synthèse de la phtaloyl-6.7-coumaranone-2 et de ses dérivés*, par Ch. MARSCHALK.

L'acide oxy-1-antraquinonyl-acétique-2 se laisse facilement cycliser en phtaloyl-6.7-coumaranone-2 sa lactone; celle-ci contient un groupement méthylénique très actif qui est mis en évidence par des condensations diverses avec des aldéhydes, la *p*-nitroso-diméthylaniline, l'isatine et son alpha-anilide, la thionaphtène-quinone et son *p*-diméthyl-cimino-anile-2, l'acénaphthène quinone.

Le phtaloyl-6.7-coumaranone-dione 2.3-*p*-diméthylamino-anile-3 est à son tour susceptible de condenser avec des groupements méthyléniques actifs, par exemple le β -oxythionaphtène. Les réactions qui conduisent à l'acide oxy-1-antraquinonyl-acétique-2 et à sa lactone ont pu être appliquées à la synthèse de leurs produits de substitution et à celle de coumaranones-2-polynucléaires contenant 4 et 5 noyaux benzéniques condensés.

II. — Synthèse du diphtaloyl-6.7.6'.7'. Isooxindigo, son isomérisation en diphtaloyl-dibenzo-3.4.7.8-naphtrynone, par Ch. MARSCHALK.

L'action du chlorure de thionyle en milieu nitrobenzénique sur l'acide oxy-1-anthraquinonyl-acétique-2 aboutit à un produit rouge orangé qui se forme également à partir de sa lactone, la phtaloyl-6.7-coumaranone-2 par l'action de différents agents d'oxydation (SOCl_2 , S_2Cl_2 , FeCl_3 , CrO_3 , Br).

Le même corps se forme par condensation du phtaloyl-6.7-coumarane-dione-2.3-*p*-diméthylamino-anile-3 avec la phtaloyl-6.7-coumaranone-2 en milieu d'anhydride acétique.

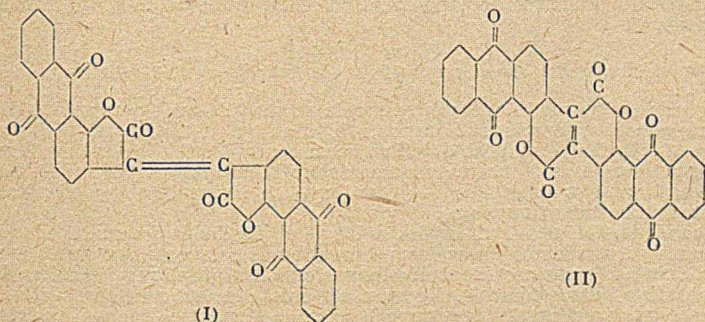
L'acide sulfurique concentré transforme le corps rouge-orangé I en un isomère jaune auquel est attribuée la constitution d'une diphtaloyl-dibenzo-naphtrynone II.

Le même résultat est obtenu par hydrolyse alcaline de I et recyclisation de l'acide en résultant par l'acide sulfurique concentré.

D'autres agents de cyclisation (anhydride acétique, SOCl_2) produisent un corps orangé-jaune qui est un mélange des deux isomères difficile à séparer.

Le parallélisme est établi entre ces synthèses, dont les principales ont déjà été mentionnées en 1936-1938, et les travaux récents de P. Chovin concernant la synthèse de l'isooxindigo et de la dibenzo-3.4.7.8-naphtrynone (Ch. MARSCHALK, F. KÄNIG, N. OUROUSSOFF, *Bulletin*, 1936, 3, 1567; MARSCHALK, *Annuaire des Anciens Elèves E. C. M.*, 1938, 113; P. CHOVIN, *Bulletin*, 1941, 8, 645).

Discussion des arguments qui ont décidé l'auteur d'attribuer et de maintenir la constitution isooxindigoïde pour les isomères rouge-orangé, de préférence à la constitution naphtrynone.



Sur la saponification des amides, par MM. DELÉPINE et BADOCHÉ.

Lors de l'étude des amides des acides époxy-2.6-heptane-carboxyliques-3, les auteurs avaient observé qu'en milieu alcalin les deux amides fus. à 72° et 159°, provenant des acides respectivement fus. à 92° et 89°, donnaient par saponification un seul acide, celui qui fond à 89°. En milieu acide, chaque amide redonne son acide générateur. Il y a donc en milieu alcalin une isomérisation qui ne se produit pas en milieu acide. L'explication avait été laissée de côté, en vue d'une étude ultérieure.

Elle repose sur le fait qu'à côté de la tautomérie si souvent envisagée, céto-amine ou amide vrai $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{O} \cdot \text{NH}_2 \rightarrow \text{R}^1\text{R}^2\text{C}(\text{OH})\text{NH}_2$, il en existe une autre, énol-amine, qui exige la participation d'un atome d'hydrogène porté par le carbone voisin du CO, soit :

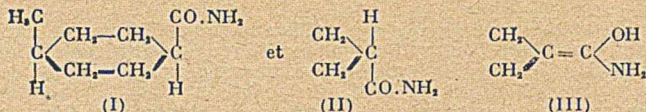


Dans ce cas, nombre d'amides isomères (stéréoisomères ou isomères géométriques, prennent une forme commune à partir de laquelle ils retournent à la forme la plus stable : amide ou acide en provenant.

Cette transformation ne peut s'apercevoir que si la molécule contient un atome de carbone asymétrique contigu à la fonction amide ou si cette fonction appartient à un cycle dans lequel elle peut prendre les positions *cis* et *trans*. De plus, s'il n'y a qu'un atome de carbone asymétrique, il faut partir des amides actifs.

Les auteurs ont examiné quatre cas : 1° amide de l'acide phényléthylacétique actif; 2° phényl-isotérine racémique; 3° amides camphoriques actifs; 4° amides hexahydro-*p*-toluïques. Ces cas couvrent les principales, sinon toutes les possibilités d'isomérisation constatables. Dans tous les cas, ces prévisions sont justifiées par les résultats.

Pour expliciter, soit le cas des amides hexahydro-*p*-toluïques. On peut avoir les formes I et II.



Par la tautomérisation énoïl-amine III, on passe par une forme commune aux deux amides; la saponification conduira donc à la forme la plus stable, ou à un mélange de formes en équilibre qui aboutiront à un même acide ou à deux acides, quel que soit l'amide de départ. Ici, il s'agit d'un cas où il n'existe pas de corps actif. Il est évident que l'amide diméthyl-4.4 hexahydrobenzoïque doit subir des transformations analogues, mais on ne peut pas s'en apercevoir. De même un amide RR.CH.CO.NH₂ peut passer par le stade RR.C = C(OH)NH₂ sans qu'on le soupçonne; de même aussi, si on partait du racémique R₁R₂CH.CO.NH₂, on ne pourrait rien voir, puisque l'amide et l'acide d'arrivée seraient identiques à ceux du départ. Si l'on part d'un amide actif à un seul atome de carbone, il est évident que le passage par la forme énoïl-amine conduira à un racémique; la transformation sera jugée par l'absence de pouvoir rotatoire ou bien par la différence des propriétés physiques du corps actif et du racémique, etc.

Les autres détails et l'interprétation seraient trop longs à transcrire ici. On les trouvera, ainsi que les antériorités, dans le mémoire qui sera publié aux *Annales*.

La saponification en milieu acide ne donne pas lieu à isomérisation (en gros). Il y a donc un processus de saponification acide différent de celui de la saponification alcaline.

Recherches sur des sels d'alcoylmercures, par P. RUMPF.

Description d'un mode opératoire, rapide et sans danger, permettant d'obtenir économiquement une quantité importante d'un sel d'éthylmercure à partir de bromure d'éthylmagnésium et de chlorure mercurique. Généralisation à quelques homologues supérieurs, encore inconnus pour la plupart (hydroxydes, nitrates, chlorures, bromures de dodécyl-, tétradécyl-, hexadécyl- et octodécylmercure, perchlorate d'hexadécylmercure).

Par condensation des hydroxydes d'éthyl- et de dodécylmercure avec les sels de sodium de divers mercapto-acides, préparation de composés nouveaux, analogues au *menhiolate*. Les uns possèdent une longue chaîne aliphatique, les autres dérivent du naphthalène ou du thiazole. La mise au point de leur synthèse permettra de préciser ce que nous savons des rapports entre la structure et les propriétés bactéricides des organomercuriques.

Tous ces produits ont été soigneusement purifiés, en vue d'une étude physico-chimique ultérieure (basicité des hydroxydes d'alcoylmercures et polarité des groupements R.Hg; nature et stabilité des liaisons C-Hg, Cl-Hg, Hg-S...).

Des recherches parallèles ont été entreprises sur les dérivés correspondants de *mono*-, *di*- et *tri*-alcoylétrines.

MM. GAUTIER et LEROI communiquent *quelques résultats d'ordre analytique relatifs à l'amide nicotinique* (vitamine PP). — Les auteurs font remarquer l'intérêt qui s'attache à n'utiliser, comme étalons dans les dosages biologiques, que des échantillons d'amide nicotinique très purs. Ils ont préparé quelques dérivés simples de cet amide dont certains peuvent servir à sa caractérisation et à sa purification: picrate et sels minéraux bien définis, simples et complexes, de la fonction azotée intracyclique; dérivés iodés d'addition, dont un seul (monoiodé) se montre stable. Ils signalent que l'amide complexe fixe le cation ferrique, et qu'il réagit aussi par sa fonction amidée avec les sels de métaux lourds: un hydrogène du groupement CONH₂ peut être substitué par une valence métallique en donnant naissance à des dérivés métalliques (Ag, Hg) bien définis.

SÉANCE DU 24 AVRIL 1942.

Présidence de M. G. DUPONT, président.

Assemblée générale.

M. le Président donne la parole à M. O. BAILLY, rapporteur de la Commission des Finances, pour la lecture du rapport sur les comptes de l'Exercice 1941, présenté par la Commission des Finances.

Ce rapport est approuvé à l'unanimité.

M. le Président remet ensuite les prix aux lauréats de la Société Chimique pour 1942.

Prix Adrian : M. G. WETROFF.

Prix Ancel : M. CHÊNE.

Prix Leblanc : M. H. GUÉRIN.

Assemblée ordinaire.

Est nommé Membre de la Société :

M. LOIR.

Sont présentés pour être nommés membres de la Société :

MM. G. HAGEMANN; J. BAISSÉ et R. LOIZEAU, ingénieurs chimistes, chefs de services aux Usines chimiques des Laboratoires français, 102, route de Noisy, à Romainville; G. ARAGON, docteur ès-sciences, pharmacien, ingénieur chimiste; P.-L. COUTURIER, docteur ès-sciences, pharmacien, Laboratoire de Recherches des Usines chimiques des Laboratoires français, 102, route de Noisy, à Romainville (Seine), présentés par MM. VELLUZ et PÉNAU.

M. Pierre-Alfred BAUDART, ingénieur-chimiste de l'Université d'Aix-Marseille, licencié ès-sciences, assistant à l'École de Chimie de Marseille, 6, avenue Marius-Cheyssou (Saint-Barnabé), Marseille, présenté par MM. MARGAILLAN et CALAS.

M. Bernard GAUTHIER, pharmacien, 3, square du Port-Royal, à Paris, présenté par MM. SOMMELET et P. POULENC.

Les plis cachetés suivants ont été déposés : le 11 avril 1942 par M. QUELET (n° 839-840-841); le 12 avril par M. HARISPE (n° 842); le 23 avril par la COMPAGNIE DE BÉTHUNE (n° 843) réenregistrement du n° 585 du 6 juin 1932.

La Société a reçu l'ouvrage suivant :

Lehrbuch der anorganischen Chemie, par W. LANGENBECK, Verlag von Theodor Steinkopff, Dresde et Leipzig, 1942, 1 vol.

M. LE PRÉSIDENT fait part du décès du Professeur Jean PERRIN, prix Nobel de Physique, Membre d'Honneur de la Société Chimique de France.

Dans la nuit du 16 au 17 avril décédait à New-York, Jean PERRIN.

La figure de PERRIN était si attachante, son rôle sur la pensée scientifique française fut si actif, enfin cette disparition si loin de ses amis et de ses parents fut si tragique, qu'aucune des pertes récentes, si cruelles pourtant de la science française, n'a pu provoquer une émotion comparable.

Je ne puis et ne veux exposer ici l'œuvre scientifique de Jean PERRIN; une large notice y sera consacrée dans notre *Bulletin*, mais on me permettra de relater les grandes lignes de la vie de cet homme extraordinaire.

Né à Lille le 30 septembre 1870, il entre à l'École Normale en 1891; 6 ans après, agrégé-préparateur et docteur, il en sort pour pénétrer d'emblée à la Sorbonne, comme chargé de cours tout d'abord. Il ne devait plus quitter la Faculté des sciences de Paris jusqu'à sa retraite.

L'œuvre de PERRIN, qui lui valut en 1926 le prix Nobel, est surtout du domaine de la physique, mais elle a eu une telle influence sur le développement de la théorie électronique et des théories concernant le mécanisme des réactions, qu'elle intéresse au plus haut point la chimie moderne. Ses livres célèbres : *Les principes, Les atomes, Grains de matière et de lumière*, n'ont pas été que des livres de vulgarisation et beaucoup d'entre nous ont tiré un large profit de leur lecture.

Mais plus peut-être que de l'apport de cette œuvre, la Science française doit être reconnaissante envers PERRIN de son effort persévérant en faveur de la recherche. PERRIN fut pour la science un apôtre inlassable et enthousiaste; pour lui fournir des moyens de travail, pour attirer vers la Recherche de jeunes savants, pour découvrir et provoquer des vocations, PERRIN multiplia sans compter les démarches, les conférences, les plaidoyers ardents. Les crédits nécessaires? Jean PERRIN, petit à petit, les obtint : ce furent d'abord ceux, modestes, de la Caisse Nationale des Sciences, puis ceux de la Caisse de la Recherche scientifique. C'est enfin aujourd'hui le Centre National de la Recherche scientifique, pourvu d'un assez large budget autonome qui est le fruit de l'ardente et inlassable campagne de Jean PERRIN. Tous les savants français lui sont redevables des larges moyens mis à leur disposition pour leurs recherches et toute une pleiade de jeunes savants lui doivent d'avoir pu s'engager sur le chemin de la science.

Enfin, il faut rappeler aussi que l'on doit à Jean PERRIN, le Palais de la Découverte, qui eût plus de 2 millions de visiteurs pendant l'Exposition de 1937 et a

survécu à celle-ci. PERRIN dépensa encore sans compter ses démarches, ses conférences enthousiastes pour réaliser cette œuvre hautement éducatrice de laquelle il disait volontiers : « Si de la foule anonyme des visiteurs sort un jour un seul Faraday dont le génie aura été éveillé par cette visite, tous nos efforts seront largement payés. »

Le nom de Jean PERRIN, familier aux savants du monde entier ne saurait donc, en raison de l'ampleur de son œuvre, être oublié des savants français, mais pour ceux qui l'ont connu et approché, il ne saurait, par surcroît être question d'oublier une figure aussi grande et aussi attachante.

Au nom de la Société Chimique de France, j'adresse à la famille de Jean PERRIN, l'hommage de notre douloureuse sympathie.

M. SOSA, au nom de M. DELÉPINE et au sien, communique sur le « *dédoublément du dl-p-méthoxy-phényl-1-butanol-3 en ses composants optiquement actifs. Identification du stéréo-isomère lévogyre avec le méthylbétuligénol* ».

M. TABOURY F. J., en son nom et celui de MM. A. HUGON et P. SEIGNEUR, expose une « *Etude expérimentale du rôle du pouvoir protecteur de la gélatine dans le mécanisme des précipitations périodiques* ».

Les diverses hypothèses proposées jusqu'ici pour expliquer le mécanisme des précipitations périodiques font du phénomène de Liesegang un phénomène de *relaxation* reposant sur l'existence d'un seuil de précipitation. Celui-ci délimite deux domaines, l'un où la précipitation est possible, l'autre où elle ne l'est pas. Les diverses hypothèses ne diffèrent que par la nature de ce seuil : saturation simple, sursaturation, pouvoir protecteur du gel.

Des critiques expérimentales connues permettent de conserver seulement ce dernier point de vue. Nous avons cherché à le contrôler par une réduction du domaine de protection. Ainsi que la théorie le fait prévoir, on a pu changer le rythme de la précipitation jusqu'à cessation de toute périodicité.

La réduction du domaine de protection a été obtenue par l'introduction préalable dans le gel de petites quantités de précipité *protégé*, réduisant d'autant la quantité que le gel pourra protéger par la suite. Une quantité équivalente de précipité non protégé ne produit pratiquement aucun effet.

SÉANCE DU VENDREDI 8 MAI 1942.

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

Sont nommés Membres de la Société :

MM. HAGEMANN, BAISSÉ, LOIZEAU, ARAGON, COUTURIER, BAUDART, GAUTHIER

Est présenté pour être nommé Membre de la Société :

M. COIN (Louis), Ingénieur-Chimiste, licencié ès sciences, 12, place Bobillot, à Charenton (Seine), présenté par M^{lle} PERNOT et M. JACQUEMAIN.

La Société a reçu l'ouvrage suivant :

Gasanalytisches Praktikum, par le Docteur Georg WAGNER, Docteur de la Technischen Hochschul de Wien, 1 vol, 120 p., 59 figures. Franz Deuticke, Vienne, 1942.

Le Président donne la parole à M. G. CHAMPETIER, qui présente au nom du Comité de gestion des Tables annuelles de constantes et données numériques les ouvrages suivants :

Tables annuelles de constantes et données numériques.

Fascicule 33. — *Acoustique*, par A. PROCA et E. BAUMGARDT; *Diffusion et osmose*, par H. R. BRUINS.

Fascicule 34. — *Cryométrie, Ebulliométrie*, par W. SWIETOSLAWSKI, M. LAZNIIEWSKI et J. POMORSKI.

Fascicule 35. — *Effet Zeeman*, par P. JACQUINOT et R. FORTRAT.

Fascicule 36. — *Ionisation, Emission thermoionique, Potentiels critiques*, par E. BAUER et M. SURDIN; *Rayons électroniques*, par M. ROUAULT et P. AUGER.

Fascicule 37. — *Adsorption*, par H. S. TAYLOR et J. F. WOODMAN.

Fascicule 38. — *Vitesse de réaction*, par R. O. GREFFEITH, MAC KEOWN et W. S. SHUTT, Hermann et C^{ie}, éditeurs, Paris, 1941.

M. BRUSSET fait ensuite une conférence très documentée sur la *Chimie des lignites*

qui retint particulièrement l'attention de l'auditoire. Cette conférence, longuement applaudie, paraîtra au Bulletin dès que les circonstances le permettront.

Après un rappel des différents groupes chimiques que l'on distingue dans les lignites : eau, cendres minérales, bitumes, acides humiques, humine, nous examinerons plus particulièrement ces trois derniers.

Les bitumes sont formés de résines et de cires; ces dernières sont constituées surtout d'acides gras supérieurs en partie libres, en partie étherifiés.

Les acides humiques ont des propriétés colloïdales typiques et une structure submicrocristalline démontrée par de récentes études aux rayons X. La connaissance de leur constitution chimique n'a pas dépassé le stade de la formule partiellement développée.

L'humine à structure fortement condensée forme la majeure partie des combustibles évolués.

SÉANCE DU VENDREDI 22 MAI 1942

Présidence de M. G. DUPONT, Président.

Est nommé Membre de la Société : M. COIN.

Sont présentés pour être nommés Membres de la Société : M. PESEZ, Pharmacien, Licencié ès Sciences, Chef de Service aux Usines Chimiques des laboratoires français, 102, route de Noisy, à Romainville (Seine) présenté par MM. PÉNAU et VELLUZ.

M. CELERIER, Chef des Laboratoires à l'Institut de Recherches pour les Huiles de palme et oléagineux, 2, rue d'Arras, Paris, présentés par MM. DUPONT et TRUCHET.

Les plis cachetés suivants ont été déposés : le 9 mai par MM. DELABY et HARISPE (844). — le 19 mai par MM. TRUCHET et DAUNENCHAIL (845).

Électrolyse de l'azohydrate de sodium, par P. JOLIBOIS et J. CLÉRIN.

Les auteurs montrent que l'électrolyse de ce sel en solution pure N/5 peut s'interpréter aussi bien par la théorie classique que par la théorie mettant en jeu l'électrolyse de l'eau. Mais en présence de réducteurs non électrolytes comme le résorcinol ou l'hydroquinone, le dégagement d'azote n'est que le 1/6 de ce que prévoit la théorie classique. La nouvelle théorie interprète ce fait par une utilisation importante de l'oxygène naissant à oxyder la substance organique, au lieu de l'acide azohydrique. La théorie classique ferait intervenir un pouvoir oxydant de l'azote naissant.

Sur la préparation et sur quelques propriétés du glucinium, par R. ROHMER.

L'auteur obtient du glucinium pur en chauffant à 1350°, dans le vide, du fluorure double de glucinium et de sodium. A cette température, le glucinium et le fluorure de calcium ou de magnésium sont liquides et se séparent en deux couches distinctes. Parmi les réductions, il faut citer celle des phosphates en phosphures et, à 1000°, le déplacement intégral du sodium de son chlorure.

SÉANCE DU VENDREDI 12 JUIN 1942.

Présidence de M. VAVON, Vice-Président.

Sont nommés Membres de la Société : MM. CELERIER et PESEZ.

Est présenté pour être nommé Membre de la Société : M. GOGMOS (Robert), étudiant en pharmacie, 72, boulevard de Sébastopol, Paris (3°), présenté par MM. DELABY et HARISPE.

Le Président fait part du décès de Édouard PÉCHARD.

Édouard PÉCHARD est né le 14 octobre 1862 dans une petite localité du Loiret, La Chapelle-Saint-Aveyron, où son père exerçait les fonctions d'instituteur.

Boursier au lycée d'Orléans puis à Saint-Louis, il est reçu à l'École Normale Supérieure en 1882, puis à l'agrégation en 1886.

Après un court séjour en province comme professeur au lycée de Tours et à celui de Bourges, son maître DEBRAY, qui l'avait remarqué rue d'Ulm, lui procure un poste de préparateur à l'École des Hautes Études, ce qui lui permet de préparer une thèse de doctorat sur les acides phosphotungstiques et les phosphotungstates.

Cette thèse, soutenue brillamment en 1890, fait désigner son auteur comme directeur adjoint du laboratoire de chimie de l'École Normale, poste qu'il occupa pendant quarante-deux ans.

En 1894, au moment de la création du P. C. N., Édouard PÉCHARD est nommé chef de travaux, l'année suivante chargé de cours et vingt-cinq ans plus tard professeur sans chaire.

Ses recherches sur le tungstène et le molybdène sont précises et consciencieuses, elles comportent des techniques délicates, par exemple la détermination de chaleurs de formations de composés peu stables et fournissent une utile contribution à l'étude de métaux peu connus auparavant.

Des notes en collaboration avec Baubigny sur la dissociation de l'alun de chrome et sur l'efflorescence du sulfate de cuivre hydraté dénotent également de remarquables qualités de précision et d'observation.

Mais plus encore que le laboratoire, l'enseignement, *ex-cathedra*, passionné, notre collègue. Professeur à l'École Normale de Fontenay-aux-Roses, à la Maison d'Éducation de la Légion d'honneur de Saint-Denis, au P. C. N., à l'École Normale Supérieure, partout son esprit de synthèse, sa clarté, son enthousiasme, servis par une voix claire et sonore, maintenaient l'attention de l'étudiant le moins studieux et lui faisaient trouver trop courte l'heure de cours.

Il a formé, au seul P. C. N., plus de 10.000 élèves, dont certains, à trente ou quarante ans de distance, conservent le souvenir précis des leçons de chimie entendues au début de leurs études supérieures et des expériences qui illustraient ces leçons.

Les hautes qualités pédagogiques de notre collègue se retrouvent dans les livres classiques qu'il a publiés.

Il a transformé le traité élémentaire de Chimie de L. Troost en une véritable petite encyclopédie qui en est à sa 22^e édition.

La chimie élémentaire, spécialement écrite à l'usage du P. C. N. a obtenu également un très vif succès.

Henri MOISSAN lui avait confié la rédaction du chapitre de son Traité de Chimie minérale, relatif aux métaux de platine.

L'affection que lui témoignaient ses élèves, spécialement ceux de l'École Normale, moins nombreux et plus proches, soutint Édouard PÉCHARD aux heures d'épreuve qui ne lui furent pas épargnées.

Il avait épousé une femme charmante, fille de son maître, L. TROOST, et eut la douleur de la perdre quelques années plus tard ainsi qu'un fils, mort en bas âge.

Sa vie fut probablement abrégée et ses deux dernières années terriblement assombries par la mort de sa fille aînée, M^{me} FOUBERT. Ce deuil, survenu peu après nos désastres, qui avaient déjà fortement altéré sa santé, hâta sa fin.

Relations entre la structure, l'absorption et la réactivité des corps organiques,
par M^{me} RAMART-LUCAS.

Après avoir montré qu'aucune des lois, proposées par divers savants, concernant les relations entre la structure, la réactivité chimique et l'absorption (ultra-violet et visible) des corps organiques ne pouvait être retenue, M^{me} Ramart a établi, pour la première fois, que parmi les causes qui modifient l'absorption « limite » d'une fonction (celle qu'elle possède dans une série homologue à partir du troisième terme) il faut considérer non seulement les influences qu'exercent sur cette fonction les autres parties de la molécule, mais encore une variation dans la valeur normale des angles valentiels.

Ces recherches ont permis de formuler des règles qui établissent des relations entre l'absorption des corps et leur structure, règles qui se sont trouvées vérifiées dans tous les cas étudiés et dont l'application a permis de préciser la structure encore discutée de grandes classes de corps (matières colorantes par exemple) et de découvrir un nouveau genre d'isomérisation.

S'appuyant sur la conception admise d'après laquelle le comportement chimique des molécules et leur absorption (ultra-violet et visible) se trouvent conditionnés par leurs électrons de valence, M^{me} Ramart a pensé que si une fonction A communique une même absorption à diverses molécules, c'est qu'elle y a même état intérieur, donc même réactivité chimique. Les premières recherches faites en vue de soumettre cette hypothèse au contrôle expérimental établissent que le parallélisme prévu est entièrement vérifié. A une absorption « limite » cor-

respond une réactivité chimique « limite » et toute cause capable de modifier l'absorption « limite » (couplage, variation des angles valentiels) d'une fonction (simple ou complexe) entraîne un changement dans ses vitesses de réaction.

Cet exposé se rapportant aux travaux poursuivis depuis de nombreuses années par l'auteur avec divers collaborateurs a été suivi avec intérêt par l'assistance qui applaudit longuement. Il sera publié au *Bulletin* lorsque les circonstances le permettront.

M. Ch. PRÉVOST fait remarquer que de l'état intérieur du groupe fonctionnel (chromophore) dépend d'une part l'absorption dans l'ultra-violet, d'autre part la « fragilité » des liaisons de ce groupe (qu'il désigne généralement sous le nom de « mobilité » de la fonction) et non la « vitesse de réaction » de ce groupe fonctionnel.

C'est donc entre l'absorption et la mobilité, et non entre l'absorption et la vitesse de réaction qu'il convient de chercher une relation étroite; en prenant le dernier point de vue. M^{me} Ramart-Lucas néglige systématiquement l'empêchement stérique.

M. PRÉVOST estime que les faits suivants se prononcent pour l'intervention de l'empêchement stérique :

L'alcool $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$ réagit rapidement sur l'acide acétique et lentement sur l'acide bromhydrique; c'est exactement le contraire pour l'alcool $(\text{CH}_3)_2\text{COH}$; enfin l'alcool $(\text{CH}_3)_2\text{CCH}_2\text{OH}$ réagit très lentement sur les deux réactifs.

Quelles que soient les places relatives des trois courbes d'absorption de ces alcools (d'ailleurs non déterminées), il est évidemment impossible de classer à la fois les vitesses de réaction des deux acides dans le même ordre que les bandes d'absorption.

En tenant compte du facteur stérique, il est facile de rendre compte de la faible réactivité du dernier alcool.

Les schémas moléculaires montrent que l'empêchement stérique, tout comme l'état interne du groupe fonctionnel tend vers une limite quand la chaîne s'allonge ou quand deux fonctions s'éloignent; cette limite est atteinte moins vite en général que celle de l'état interne du groupe fonctionnel; il n'est donc pas étonnant que, dans les réactions sensibles à l'empêchement stérique, la vitesse de réaction atteigne sa limite moins vite que le spectre d'absorption.

SÉANCE DU VENDREDI 26 JUIN 1942.

Présidence de M. G. DUPONT, Président.

Est nommé Membre de la Société : M. GOÛMOS.

Sont présentés pour être nommés Membres de la Société : MM. VINCENT (Jean) et ARMAND (Marcel), Ingénieurs à la Société d'Électro-Chimie d'Ugine, Usine des Clavaux, à Riouperoux (Isère), présentés par MM. PAINVIN et JOLIBOIS.

M. BADRÉ (René), Pharmacien-Chimiste de la Marine, Licencié ès Sciences, École de Santé Navale, à Montpellier (Hérault), présenté par MM. MOUSSERON et VIELES.

Le pli cacheté n° 846 a été déposé le 18 juin par MM. Antoine et Roger LABROUCHE en provenance de l'Oflag XD et daté du 23 février 1942.

Effet Raman et état cristallin,

par F.-J. TABOURY.

La méthode des *filtres complémentaires* d'Ananthakrishnan, rendant possible l'étude des solides sous leur forme la plus courante (poudres cristallines), a donné un développement particulier à l'analyse des changements de structure au moment de la solidification. De récents progrès techniques permettent l'obtention de raies de fréquences les plus basses, jusqu'à 20 cm^{-1} .

Les mesures de facteurs de dépolarisation restent essentiellement applicables à des cristaux uniques.

Les modifications observées dans les spectres lors du passage de la substance à l'état solide sont d'origine soit physique, soit chimique. Au premier cas se rattachent en particulier les spectres de *basses fréquences* des cristaux (20 à 150 cm^{-1}), attribuables à des pivotements d'ensemble des molécules aux nœuds des réseaux. Au deuxième correspondent les altérations importantes que subissent certaines *raies fonctionnelles* pendant la solidification et qui sont explicables par des isomérisations et des condensations.

Les spectres de poudres ont encore rendu possible l'analyse de la structure de certains complexes solides, qu'il est impossible d'étudier à l'état liquide du fait de leur dissociation.

La nouvelle technique permet donc de mettre en évidence la différence de constitution chimique qui s'ajoute très souvent à la différence de structure physique entre un cristal et le liquide correspondant.

Cette conférence fut rehaussée par de nombreuses contributions personnelles de l'auteur. Le texte en sera publié au Bulletin dès que les circonstances le permettront.

Contribution à l'étude de l'acide dextropimarique,

par M. René LOMBARD.

Cet acide existe dans la gemme de pin maritime, accompagné d'acide lévopimarique, et d'autres acides; il était extrait, jusqu'à présent, de la gemme par cristallisation fractionnée des savons de soude (méthode de Westerberg). Une méthode moins laborieuse a été mise au point: elle consiste à éliminer d'abord l'acide lévopimarique par la formation d'un composé diénique peu soluble; quelques cristallisations conduisent alors à l'acide dextropimarique. L'anhydride maléique, la quinone, la naphthoquinone ont été étudiés dans ce sens; les meilleurs résultats sont obtenus avec la quinone qui permet d'éliminer une partie des autres acides résiniques sous la forme de produits d'oxydation solubles. Quelques propriétés de cet acide sont étudiées: action du charbon palladié, du soufre, de l'anhydride sélénieux.

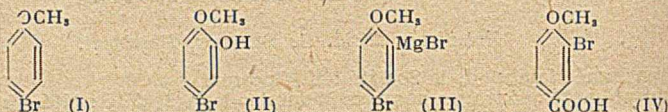
Société Chimique de France. — Section de Bordeaux.

Carbonatation anormale des magnésiens des di-6-halogéno-2-4-anisols,

par M. Marcel PATY.

Dans des publications antérieures (*Bull. Soc. Chim.*, (5), 1939, 6, 1301; *Thèse*, Paris, 1940, et *Bull. Soc. Chim.*, (5), 1942, 8, 55), j'avais montré que l'on pouvait préparer facilement les combinaisons mono- et di-magnésiennes du bidromo-2-4-anisol.

Par hydrolyse et par oxydation du mono-magnésien, on obtient respectivement le para-bromo-anisol (I) et le bromo-4-gaïacol (II),



ce qui prouve que ce mono-magnésien est le bromure de bromo-5-méthoxy-2-phénylmagnésium (III).

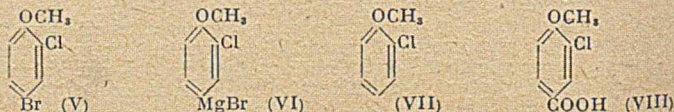
La carbonatation, au lieu de donner l'acide bromo-5-méthoxy-2-benzoïque, conduit à l'acide bromo-3-méthoxy-4-benzoïque (bromo-3-anisique) (IV).

Je me suis proposé de rechercher la cause de cette anomalie et, dans ce but, j'ai étudié la carbonatation des magnésiens de dérivés di-halogénés de l'anisol comportant en 2 et 4 deux atomes halogènes différents et d'activités inégales vis-à-vis du magnésium: les chloro-bromo-anisols, qui ne figuraient pas encore dans la littérature chimique.

1° Le chloro-2-bromo-4-anisol (V), E_{b1} , = 140-142°, lamelles (solidification ou cristallisation dans l'éther), aiguilles (dans l'alcool), $F = 63^\circ$, s'obtient en faisant barboter un rapide courant de chlore dans du para-bromo-anisol. Il donne facilement un mono-magnésien, le bromure de chloro-3-méthoxy-4-phénylmagnésium (VI), avec un rendement de l'ordre de 80 0/0; celui-ci a été déterminé par hydrolyse, qui conduit à l'ortho-chloro-anisol (VII), E_{b1} , = 87-89°.

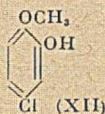
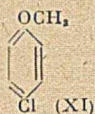
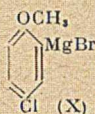
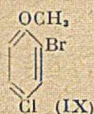
La carbonatation de ce magnésien donne, avec un rendement de l'ordre de 70 0/0, l'acide chloro-3-anisique (VIII) déjà connu: petites aiguilles (dans l'alcool dilué), $F = 214-215^\circ$.

Ces réactions sont normales et confirment la constitution indiquée par la formule:



II. Le bromo-2-chloro-4-anisol (IX), $Eb_{17} = 126-127^\circ$, prismes rhombiques et aiguilles (dans l'alcool), $F = 21-22^\circ$, se prépare aisément en traitant par la quantité théorique de brome le para-chloro-anisol dissous dans CS_2 , et en présence d'eau. Le para-chloro-anisol est lui-même obtenu en faisant barboter un rapide courant de chlore dans l'anisol : c'est un liquide, $Eb_{17} = 85-87^\circ$, $n_D^{20} = 1,5400$.

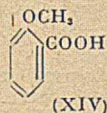
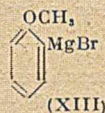
Le bromo-2-chloro-4-anisol donne sans difficulté, lui aussi, un mono-magnésien, le bromure de chloro-5-méthoxy-2-phényl-magnésium (X), avec un rendement de 78-80 0/0; celui-ci a été déterminé par hydrolyse qui redonne le para-chloro-anisol (XI). L'oxydation conduit au chloro-4-gaïacol (XII), déjà connu : prismes (dans l'éther ordinaire), $F = 37^\circ$. Ces deux réactions sont bien en accord avec la constitution qu'indique la formule.



Enfin, la carbonatation de ce magnésien, au lieu de conduire à l'acide chloro-5-méthoxy-2-benzoïque (petites aiguilles, dans l'eau, $F = 81-82^\circ$), nous a donné, elle aussi, l'acide chloro-3-anisique.

Nous retrouvons donc la même anomalie que pour le di-bromo-2.4-anisol.

III. Pour essayer de déterminer à quel groupement il faut imputer ces réactions anormales, nous avons étudié la carbonatation du magnésien de l'ortho-bromo-anisol (XIII). Celle-ci donne uniquement l'acide ortho-méthoxy-benzoïque (XIV) (lamelles, dans l'eau, $F = 99^\circ$), avec un rendement de l'ordre de 80 0/0.



Nous pouvons donc conclure de cette étude que :

- 1° L'hydrolyse et l'oxydation des combinaisons mono-magnésiennes des dérivés di-halogénés en 2.4 de l'anisol conduisent à des produits normaux;
 - 2° Le produit de la carbonatation est également normal, si l'atome halogène le plus actif vis-à-vis du magnésium est situé en para par rapport au groupement méthoxyle (cas du chloro-2-bromo-4-anisol);
 - 3° Au contraire, la carbonatation est anormale si l'atome halogène donnant le mono-magnésien est fixé en ortho par rapport à $-OCH_3$; cette anomalie se présente aussi bien pour le dibromo-2.4-anisol que pour le bromo-2-chloro-4-anisol. Elle ne peut donc s'expliquer que par une transposition moléculaire entre le groupement $-C \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{MgX}$ situé en ortho et le deuxième atome halogène situé en para par rapport à $-OCH_3$;
 - 4° Enfin, cette transposition est due à la présence du deuxième atome halogène fixé en méta par rapport au premier, et non à l'existence du groupement méthoxyle en ortho, puisque la carbonatation du magnésien de l'ortho-bromo-anisol conduit, de façon tout à fait normale, à l'acide ortho-méthoxy-benzoïque.
- Ce genre de transposition n'avait jamais été signalé jusqu'ici.

*Dosage de quelques aminoacides (tyrosine, arginine, histidine, lysine)
par formation de dérivés polynitrés,*

par L. GATET et L. GENEVOIS.

La séparation et le dosage quantitatif des aminoacides sont des opérations délicates et longues. Nous avons cherché à simplifier le dosage de quelques aminoacides en utilisant le principe suivant :

- 1° Former, directement ou indirectement, un dérivé polynitré spécifique;
- 2° Isoler ce dérivé polynitré par précipitation;
- 3° Doser le précipité par réduction des dérivés nitrés en dérivés aminés à chaud par $TiCl_3$ en excès.

Nous avons cherché à obtenir une spécificité aussi grande que possible; l'énorme sensibilité des dosages au Cl_2Ti rend la méthode apte à doser le millionième de molécule; en effet, un millionième de molécule de dérivé nitré exige 6 cm³ de Cl_2Ti N/500, pour être réduit en dérivé diaminé. Un millionième de molécule d'acide aminoacide représente de 0,1 à 0,2 mg de substance.

La méthode peut être appliquée dans des mélanges complexes et colorés d'aminoacides, tels que le sont les hydrolysats de protéines.

Après divers tâtonnements, voici les réactions adoptées :

1° Nitration de la tyrosine en milieu nitrique $\frac{N}{4}$ à 60° en deux heures environ, ce qui donne une trinitrotyrosine précipitable sous forme de sel de Pb en milieu alcoolique, lavable à l'alcool, et soluble ensuite en milieu sulfurique. La trinitrotyrosine consomme 18 heures pour se réduire en triaminotyrosine;

2° Précipitation de l'arginine par le flavianate de soude en milieu acétique, à l'état de monoflavianate d'arginine. Le flavianate d'arginine se réduit en consommant 12 heures. C'est la vieille méthode de Kossel, perfectionnée par la précipitation en milieu acétique et l'emploi de Cl_2Ti ;

3° Précipitation de l'histidine dans le même milieu, mais neutralisé à un p^H compris entre 7 et 8 et sensiblement concentré, sous forme de monoflavianate d'histidine. Dans ces conditions, le monoflavianate d'histidine est suffisamment insoluble pour un dosage assez approché, ce que n'a pas indiqué Kossel;

4° Précipitation, dans le milieu précédent, de la lysine à l'état de picrolonate, isolément du précipité et réduction au Cl_2Ti .

Enfin, la méthode de Kapeller Adler pour le dosage de la phénylalanine (destruction du MnO_4K de la tyrosine, transformation de la phénylalanine en acide trinitrobenzoïque par attaque à 100° en milieu anhydre par le mélange sulfonitrique) peut s'appliquer ici.

L'acide trinitrobenzoïque donne un sel de Pb soluble en milieu aqueux étendu, mais précipitant par l'alcool.

Action du trichlorure de titane sur les dérivés nitrés, les nitrophénylhydrazines et les nitrophénylhydrazones,

par R. TRUCHET et A. LEGRAND.

Cette action a été étudiée par de nombreux auteurs dans le cas des dérivés nitrés : Knecht et Hibbert résumant dans *New Reductions Methods in Volumetric Analysis* les résultats obtenus depuis 1903 à 1927.

Callan et Henderson (*J. Soc. Chem. Ind.*, 1922, 41, 1575) obtiennent des résultats corrects dans le cas des *o.m.p.*-nitrotoluènes-*o.p.*-nitrochlorobenzène-*o.p.*-nitrophénols. Nitrobenzène. L'*o*-nitroanisole et l' α -nitronaphtalène fournissent des résultats incorrects.

English (*J. Soc. Chem. Ind.*, 1920) donne des précisions sur la technique du dosage, trouve que les dérivés mononitrés sont réduits quantitativement et que la présence de substituants positifs ou négatifs accroît la facilité de réduction.

Florentin et Vandenberghe (*Bull. Soc. Chim.*, 1920) réduisent quantitativement les composés mono et polynitrés, mais rencontrent des difficultés dans le cas des dérivés *-o*. Smith et Ingold (*J. Chem. Soc.*, 1938, 1, 988) appliquent la méthode au dosage du nitro et des halogénonitrobenzènes et la préfère à celle de Sempey au chlorure stanneux.

Nous avons repris le dosage de ces dérivés et précisé les points suivants :

Technique. — La difficulté est d'éviter l'oxydation de la sol. de Cl_2Ti ; on y parvient en conservant la solution sous CO_2 , en privant d'air les solvants (eau, alcool méthylique) et en opérant la réduction en atmosphère inerte (N_2 ou CO_2).

— Il faut opérer avec des solutions de Cl_2Ti pas trop étendues, on diminue ainsi les risques d'oxydation et favorise la rapidité de la réaction. Les solutions que nous avons employé étaient $\frac{N}{10}$.

— La quantité de Cl_2Ti restante doit être 5 à 6 fois plus forte que celle employée pour la réduction — un excès ne semble pas nuire, un défaut entraîne une réduction incomplète.

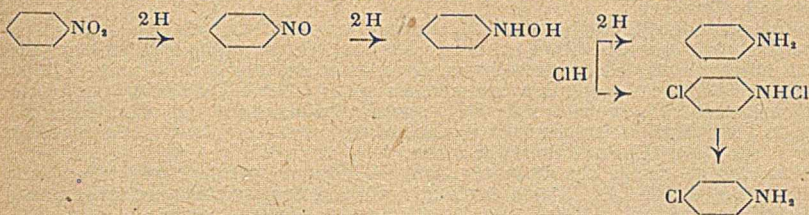
— La concentration et la nature des acides minéraux introduits dans le dosage ont une grande influence sur les résultats obtenus.

Dosage du nitrobenzène et des nitranilines.

La réduction consomme 6 atomes d'H par groupement NO_2 . Les résultats sont corrects et résumés dans le tableau suivant :

Composé 0,075 g — 250 cm ³ CH ₃ OH	25 cm ³ Cl ₂ Ti N/10	Id.	Id.	1 5
	sous acide	+ 25 cm ³ ClH	+ 25 cm ³ SO ₂ H ₂	
<i>o</i> -Nitraniline	6,05-6,0	5,15-5,25	6,0-6,1	
<i>m</i> -Nitraniline	5,98-6,1	5,15-5,20	5,98-6,0	
<i>p</i> -Nitraniline	6,0-6,05	4,18-5,2	6,0-6,0	
Nitrobenzène	6,05-6,0	4,15-5,20	6,0-6,1	

On voit que l'acide sulfurique ne modifie pas le dosage, par contre ClH abaisse le nombre d'atomes d'H fixés. L'explication généralement admise pour l'action de ClH pendant la réduction est la suivante : (Vittig, Ber., 1875, 8, 15; Siedler Ber., 1878, 11, 1201; Bamberger Ber., 1895, 28, 251; Hinkel, *J. Chem. Soc.*, 1939, 1, 403.)



Le terme final est un dérivé chloré en para et la réduction ne demande que 4 H. Ce dernier cas est facilité par la présence d'alcool.

Action sur les *p*-nitro et 2,4-dinitrophénylhydrazines.

Peu de travaux ont porté sur ce dosage. Knecht et Hibbert trouvent qu'il faut 8 H pour les *p*-nitro et 14 H pour les 2,4-dinitro. Macbeth et Price (*J. Chem. Soc.*, 1935, 138-151-153) trouvent également 8 H pour les *p*-nitro mais 12 H seulement pour les 2,4-dinitro en accord avec Robinson (*J. Manch. Sch. Tech.*, 1915, x, 105). D'autres auteurs indiquent 16 atomes d'H par molécule de 2,4-dinitrophénylhydrazones. D'après Macbeth et Price la réduction porterait donc uniquement sur les groupements NO₂. Cette particularité serait en accord avec les observations de Rathsburg (Ber., 1921, 54, 3183).

En présence de ces résultats divergents nous avons repris la question et constaté :

1° La présence de traces d'H₂S dans la solution titanée fausse les résultats, les dérivés polynitrés sont réductibles par H₂S ou les sulfures et les chiffres trouvés dans le dosage par Cl₂Ti sont variables avec la durée de chauffage et trop faibles. Le remède indiqué par Knecht consiste à faire bouillir au préalable la solution commerciale de Cl₂Ti avec de l'HCl concentré en atmosphère inerte.

Cette précaution est indispensable pour les polynitrés, elle est inutile pour les mononitrés et nous l'avons vérifié dans le cas des mononitranilines et de la *p*-nitrophénylhydrazine, où la solution commerciale de Tillz donne des résultats constants et corrects malgré la présence d'H₂S;

2° La quantité et la nature de l'acide en présence duquel se fait le dosage jouent un rôle important comme l'indique le tableau et les courbes.

Composé	cm ³ ClH ajoutés						cm ³ SO ₄ H ₂ 1/5 ajoutés							
	0	3	5	7	10	15	25	0	3	5	7	10	15	25
2,4-dinitro..... phénylhydrazine pure.....			14,1									14,35		
2,4-dinitro..... phénylhydra- zines (acétone, diéthylcétone, etc.).....	17,3	16,03	15,9	15,8	15,8	15,5	14,4	17,75	17,2	16,3	16,0	16,1	15,6	14,6
	17,6	16,1	15,95			15,6		17,80	17,1	16,5	15,9	16,05	15,5	14,4

Dans des conditions particulières d'acidité on peut donc estimer le dosage

de la *p*-nitrophénylhydrazine sur 8 H
de la 2,4-dinitrophénylhydrazine sur 14 H
des 2,4-dinitrophénylhydrazones sur 16 H

Le rôle de l'acide peut s'expliquer par une hydrolyse des *p*-hydrazones :



Macbeth et Price l'ont démontré qualitativement. Nous avons constaté qu'en faisant bouillir les 2,4-dinitrophénylhydrazones en présence d'acide et en dosant aussitôt après par le Cl₂Ti la quantité d'H fixé n'était plus que de 14 comme dans le cas de la 2,4-dinitrophénylhydrazine libre;

3° La quantité d'H fixé dépend de l'excès de $TiCl_3$ présent à la fin de la réaction et il faut un très gros excès pour avoir une réduction totale, ce qui est en accord avec les observations d'English.

Technique. — Le mode opératoire suivant nous a donné de bons résultats avec diverses hydrazones :

75 milligrammes d'hydrazone sont dissous dans 250 cm³ d'alcool méthylique privé d'oxygène par ébullition et passage de CO_2 . On en prélève 25 cm³ que l'on met à bouillir avec 25 cm³ de solution de chlorure de titane, préparé de la façon suivante : 50 cm³ de la solution commerciale sont traités à l'ébullition par 10 cm³ ClH concentré en atmosphère de CO_2 , après refroidissement on complète à 500 avec de l'eau distillée fraîchement bouillie et on conserve sous CO_2 . On établit le titre au moyen de Cl_2Fe et de sel de Mohr.

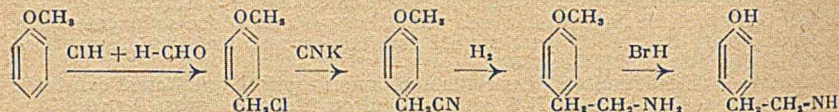
Dans chaque cas, la fin de la réaction est indiquée par la réapparition de la couleur violette due à Cl_2Ti — la durée de cette réaction variant avec les composés de 5 à 15 minutes.

Un essai à blanc a montré que la sol. de Cl_2Ti n'est pas altéré par une ébullition de 15 minutes dans les conditions du dosage.

La méthode est infiniment préférable au procédé de réduction par $SnCl_2$ suivant Sampey, car ce dernier demande des heures d'ébullition pour que la réaction soit complète, et sans qu'il y ait d'indicateur de fin de réaction.

Synthèse de la tyramine à partir de l'anisol,
par Maurice ANGLADE.

Cette synthèse a été réalisée grâce aux transformations suivantes :



L'intérêt de cette synthèse réside dans le fait qu'elle a comme point de départ l'anisol et que les rendements des diverses réactions sont bons.

La chlorométhylation de l'anisol a été effectuée par la méthode de R. Quelet et J. Allard (*Bull. Soc. Chim.*, 1936, 3, 1794). Le chlorure d'anisyle est obtenu avec un rendement de 60 0/0.

On passe au nitrile paraméthoxy-phénylacétique, en chauffant au bain-marie un mélange de chlorure d'anisyle, de cyanure de potassium, d'acétone et d'eau. Le rendement de la réaction est de 65 0/0.

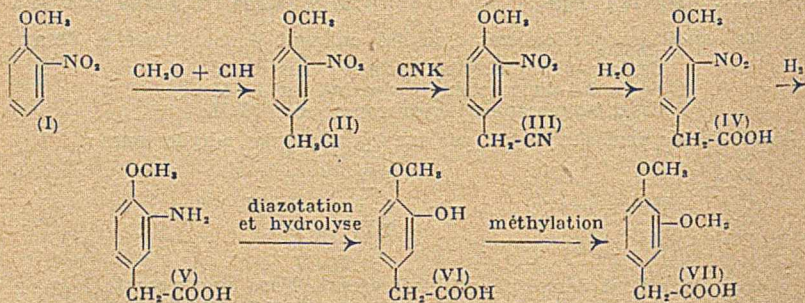
L'hydrogénation a été réalisée par l'hydrogène moléculaire sous la pression de 120 atmosphères et à une température de 100°. Par addition d'acide chlorhydrique, on obtient ensuite le chlorhydrate de l'amine. Le rendement est de 50 0/0.

Ce sel est déméthoxylé par l'acide bromhydrique avec un rendement de 90 0/0. Après traitement par l'ammoniaque on obtient la tyramine.

Ce travail a été effectué dans le laboratoire de M. le professeur Genevois.

Essai de synthèse de l'acide homovératrique à partir de l'ortho nitranisol,
par M. Raymond QUELET.

On pouvait espérer aboutir à l'acide homovératrique en utilisant la suite des transformations suivantes :



L'expérience a montré que ces réactions s'effectuaient avec de bons rendements jusqu'à l'obtention de l'acide amino-3 méthoxy-4 phénylacétique (V); par contre,

l'hydrolyse du diazoïque qui dérive de cet acide présente des difficultés qui semblent insurmontables et l'auteur n'a pu obtenir que des traces d'acide hydroxy-3 méthoxy-4 phénylacétique.

a) *Chlorométhylation de l'ortho-nitranisol*: cette opération s'effectue avec un rendement sensiblement quantitatif en utilisant le mode opératoire déjà indiqué (1);

b) *Nitrile méthoxy-4 nitro-3 phénylacétique*: $C_8H_7O_2N_2$ (III). — Le chlorure précédent réagit énergiquement sur le cyanure de potassium en solution hydroalcoolique. Après un chauffage de 46 minutes au bain-marie, on obtient le nitrile avec un rendement de 95 0/0: cristaux prismatiques (alcool) F: 87°;

c) *Hydrolyse du nitrile: acide méthoxy-4 nitro-3 phénylacétique*: $C_8H_7O_4N$ (IV). — 100 g de nitrile sont chauffés à l'ébullition pendant 2 heures avec de l'acide sulfurique dilué (SO_3H_2 , à 66° B. : 400 cm³; eau: 600 cm³). Le produit s'isole en versant le mélange dans l'eau et est purifié par dissolution dans l'eau bouillante d'où il cristallise en paillettes jaune pâle, F: 131-132° (rendement: 80 0/0).

d) *Acide amino-3 méthoxy-4 phénylacétique*: $C_8H_{11}O_3N$ (V). — La réduction par l'hydrogène naissant en milieu acide donne de mauvais résultats.

La méthode de choix consiste à hydrogéner en milieu alcoolique, en présence de nickel de Raney. En opérant à 75-80°, sous une pression de 50 kg, la réaction est rapide et quantitative.

L'amine cristallise après élimination de la majeure partie de l'alcool et se présente sous forme d'écaillés blanches, brunissant à l'air. Purifiée par cristallisation dans le benzène, elle donne des aiguilles F.: 71°. Elle est très soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'éther et légèrement soluble dans l'eau bouillante.

Elle se laisse facilement diazoter, mais les sels de diazonium obtenus sont réfractaires à l'hydrolyse. Les méthodes spéciales qui permettent d'effectuer cette hydrolyse avec des composés de structure analogue n'ont donné aucun résultat satisfaisant.

Société chimique de France. Section de Lille.

SÉANCE DU 19 DÉCEMBRE 1941.

Présidence de M. LEFEBVRE, président.

Contribution à l'étude des chlorobromométhanés;
par M^{lle} M. L. DELWAULLE et M. F. FRANÇOIS.

Pour préparer les trois chlorobromométhane on chauffe en tube scellé du chloroforme et du brome. Le liquide obtenu est débarrassé du brome en excès. On procède ensuite à une distillation fractionnée qui donne un peu de chloroforme, une quantité importante de tetrachlorure puis successivement les trois chlorobromures sans qu'on observe de vrais paliers. La température d'ébullition indiquée dans les travaux antérieurs pour CCl_2Br , est 135°. L'examen des spectres Raman des fractions passant sur 1° aux alentours de 135° permet de rectifier la valeur attribuée à la t. d'ébullition et corrélativement de changer une fréquence Raman attribuée inexactement à CCl_2Br .

Le spectre d'une molécule AX_2Y doit comporter 9 raies, celui de la fraction 130° en comporte bien 9. Sur celui de la fraction 135° on en observe 12. Les trois supplémentaires appartiennent au spectre de CBr_2Cl . A 135° passe donc un mélange de CCl_2Br et $CClBr$. A 130° on a CCl_2Br , pur.

L'état de dépolarisation des raies des chlorobromométhanés a été déterminé, ce qui permet de suivre l'évolution de chaque fréquence quand on substitue progressivement le brome au chlore. Un nouveau mode de formation de CCl_2Br a été décrit: par action de l'hypobromite sur une solution de chloral. Une note paraîtra aux comptes rendus ainsi qu'un mémoire au *Bulletin*.

Sur le dosage des sucres par acétylation pyridinique.

M. A. LEMAN communique: On pourrait rechercher une méthode de dosage des sucres qui ne serait pas basée sur les propriétés classiques: pouvoir rotatoire, pouvoir réducteur, formation de dérivés du furfurole, mais sur le dosage des hydroxydes libres dans la molécule.

Dans ce but l'auteur a commencé l'étude de l'acétylation pyridinique des glucides. La technique Delaby-Sabetay, avec un mélange à 33 0/0 d'anhydride acétique, conduit aux résultats suivants: le glucose et le galactose s'acétylent jusqu'à une limite d'environ 9n0 0/0; le saccharose s'acétyle complètement en

(1) R. Quelet et M^{lle} Y. Germain, C. R., 1936, 202, 1142.

30 minutes, et le lactose en 3 heures; l'amidon et la cellulose ne s'acétylent pas du tout.

Si l'acétylation pyridinique dose facilement tous les hydroxyles des fonctions alcools primaire et secondaire du saccharose, elle ne permet pas, telle quelle, le dosage de l'hydroxyle du groupe pseudo-réducteur.

Etude comparative de l'activité de quelques catalyseurs au nickel.

M. André DUHAMEL communique ce qui suit : Nous avons décrit précédemment (*Bull. Soc. Chim.* (5), 1940, 7, 358) la préparation et quelques propriétés d'un Ni actif obtenu par déplacement du métal de la solution d'un de ses sels par Zn en poudre. Poursuivant son étude, nous avons comparé son activité à celle de Ni Raney dans quelques hydrogénations faites en milieu liquide à la pression et à la température ordinaires.

D'une façon générale c'est le Ni Raney qui s'est montré le plus actif; les différences observées sont d'un ordre de grandeur très variable: minimales dans le cas des substances faciles à hydrogéner, elles deviennent très importantes pour les hydrogénations difficiles. Elles s'interprètent très facilement si l'on remarque que la vitesse d'hydrogénation est fonction de deux facteurs principaux:

1° L'agitation, qui règle la dispersion de l'H dans le liquide et son arrivée au contact du catalyseur;

2° L'activité propre du catalyseur, en relation avec son état de division et avec la densité superficielle en centres actifs.

Dans le cas des substances faciles à hydrogéner, c'est avant tout le premier facteur qui règle l'allure des réactions successives, de sorte que tous les catalyseurs se montrent à peu près équivalents, pourvu que leur activité dépasse un certain minimum. M. DUPONT a montré (*Bull. Soc. Chim.* (5), 1936, 3, 1021) que les quantités d'H fixées sont alors proportionnelles au temps.

Au contraire, dans le cas des substances qui fixent difficilement H, l'absorption est d'autant plus lente que le catalyseur reste plus près de la saturation, c'est-à-dire qu'il cède plus lentement son H; la vitesse de l'hydrogénation est alors en relation directe avec les propriétés intrinsèques du catalyseur, et des différences peuvent apparaître d'un catalyseur à un autre; en outre, pour chacun d'eux, la vitesse de réaction décroît régulièrement en fonction du temps (Dupont, *loc. cit.*).

Avec notre catalyseur Ni sur Zn, nous avons fait de nombreux essais sur des substances très diverses; le détail des mesures fera l'objet d'un mémoire. Nous avons été amené à étudier l'influence de l'agitation et celle de la quantité de catalyseur. Les substances qui renferment dans la même molécule deux fonctions, l'une facilement et l'autre difficilement réductible, sont particulièrement intéressantes à ce point de vue: c'est par exemple le cas de la benzylidène-acétone, avec sa liaison éthylénique et son carbonyle. Utilisés dans les mêmes conditions, Ni déposé par Zn ou Ni Raney saturent la première presque avec la même vitesse; mais la seconde fixe H beaucoup plus vite en présence de Raney qu'en présence de Ni sur Zn. Cette apparente sélectivité du Ni déposé sur Zn n'est qu'une conséquence de son activité constamment moindre, cette infériorité n'apparaissant pourtant pas dans le cas d'une hydrogénation facile, parce qu'alors les qualités exceptionnelles du Raney ne trouvent pas à s'employer. Nous avons fait les mêmes constatations à propos de l'hydrogénation de nombreuses substances renfermant des fonctions très diverses.

On comprend aussi pourquoi certains catalyseurs semblent devenir plus sélectifs au cours du vieillissement: l'influence de l'empoisonnement progressif des centres actifs se manifeste en effet par le mécanisme décrit ci-dessus d'abord vis-à-vis des fonctions difficilement réductibles.

Ajoutons enfin que nous venons d'aborder l'étude d'un autre catalyseur analogue au Ni Raney, mais préparé à partir d'un alliage Zn-Ni. Les premières expériences nous ont permis de constater qu'il fixe H plus vite encore qu'un Ni Raney doué de propriétés normales. Nous recherchons la cause de cette exceptionnelle activité.

Société chimique de France. Section de Lyon.

SÉANCE DU 24 NOVEMBRE 1941.

Présidence de M. RIVAT, Président.

Sur la décomposition anaérobie de la l-cystéine par *Bacillus subtilis*;
par MM. FROMAGEOT et TCHEN.

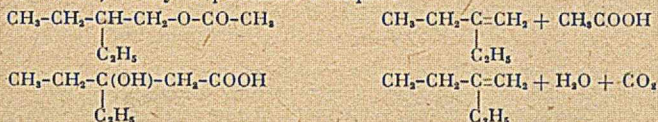
Continuant les investigations entreprises au Laboratoire sur les différentes réactions de dégradation anaérobie des composés sulfurés par différents systèmes

biologiques, MM. FROMAGEOT et TCHEN ont étudié le dégagement de H₂S, à partir de la cystéine par B. subtilis. ~

Cette réaction présente les caractères suivants : pH optimum 6,7, très étroitement défini. Température optimum 42°. Réaction fortement activée par la présence de glucose, inhibée par l'acide lactique, l'alanine, et surtout par la sérine. Spécificité étroitement limitée à la L-cystéine, dégagement parallèle de une molécule de NH₃, pour une molécule de H₂S. Ces différents résultats permettent une première comparaison entre cette réaction et celles qu'exercent sur le même substrat Bacterium Coli et Propionibacterium pentosaceum.

Sur la préparation du diéthyléthylène asymétrique; par M. COLONGE.

La préparation du diéthyléthylène asymétrique a été tentée, soit en pyrolysant l'acétate de l'éthyl-2 butanol-1 à 500°, soit en distillant sous la pression ordinaire, en présence d'iode, l'éthyl-3 pentanol-3 oïque :



Seul, le premier procédé conduit à un hydrocarbure pur, (E₇₁₃ = 64°,5-65°, d₄²⁰ = 0,688; h₂₅ = 1,3948), car le dosage par ozonolyse, selon les indications de Dœuvre (*Bull. Soc. chim.*, 1936, 3, 612) indique plus de 90 0/0 de groupement méthylène terminal. Le second procédé conduit à un mélange de diéthyléthylène et de méthyl-3 pentène-2.

SÉANCE DU 20 DÉCEMBRE 1941

Présidence de M. RIVAT, président.

Sur les esters sulfuriques neutres des glycols.]

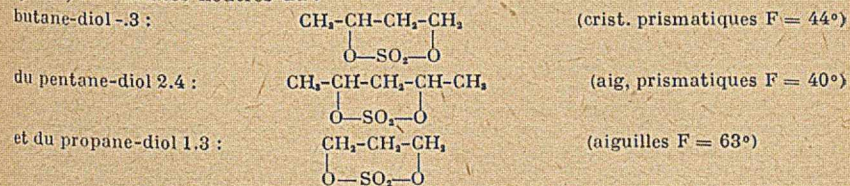
MM. J. LICHTENBERGER et M. R. LICHTENBERGER exposent ce qui suit :
 Indépendamment des sulfates d'alcoylidène (sulfate de méthylène, sulfate de glyoxal), les esters sulfuriques neutres des glycols de la forme générale :



sont encore peu connus.

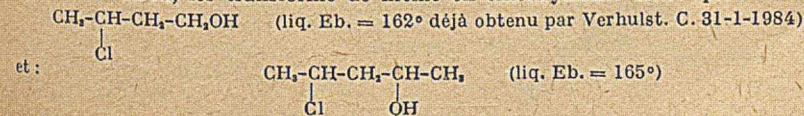
Deux d'entre eux, seulement, correspondant au glycol ordinaire et au propane-di-ol-1.3 ont été préparés par Baker et Field (*J. Chem. Soc. Lond.*, 1932-86), par voie indirecte (action du sulfate d'argent sur les dérivés dibromés correspondants), et avec de très faibles rendements.

Nous avons obtenu, par action directe de l'oléum à 47 0/0, sur le diol en milieu chloroformique et à basse température, en présence de Hg ou de Cu comme catalyseur, les sulfates neutres du :

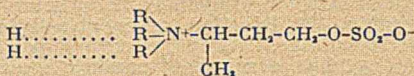


ce dernier identique à celui déjà obtenu par BAKER et FIELD. Les rendements peuvent atteindre 78 0/0 de la théorie.

La saponification par l'eau bouillante ouvre le cycle des sulfates neutres de ces β-diols en conduisant aux monosulfates acides; l'action de l'acide chlorhydrique concentré chaud, les transforme de même en chlorhydrines telles que :

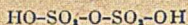


Enfin, le sulfate neutre du butane-diol-1.3 donne avec les bases primaires, secondaires et tertiaires, des sels d'ammonium quaternaires internes de la forme :



(solides bien cristallisés obtenus à partir de pyridine, quinoléine, pipéridine, monoéthylaniline, benzylamine).

Les deux autres sulfates se comportent de même, à quelques exceptions près. Au cours de l'étude de la sulfatation des diols précités par l'oléum, nous avons également isolé, libres, ou sous forme de sels de baryum, les disulfates diacides de forme générale :



Etude cinétique des réactions du gazogène à gaz pauvre;
par M. MAGAT et M. PRETTE.

Les auteurs montrent tout d'abord les graves lacunes de la théorie de Le Chatelier sur le fonctionnement du gazogène à gaz pauvre, et ses nombreux désaccords avec les observations industrielles : rendement et température trop élevés, absence d'influence des conditions de marche, telles que la vitesse du soufflé ou la nature du combustible.

L'analyse des travaux effectués sur les réactions du carbone avec l'oxygène et le gaz carbonique par de très nombreux expérimentateurs au cours de ces dernières années, apporte immédiatement l'explication de ce désaccord : *les bases mêmes de la théorie de Le Chatelier sont fausses*. D'une part, la combustion du charbon ne donne jamais uniquement naissance au gaz carbonique, mais produit toujours des quantités d'oxyde de carbone au moins aussi importantes. D'autre part, la réduction du gaz carbonique est efficacement gênée par la réaction inverse même dans le domaine de température où l'équilibre devrait permettre une réduction pratiquement complète.

L'équilibre thermodynamique n'est donc réalisé en aucun point du gazogène à gaz pauvre, et toute théorie ayant pour but de décrire le fonctionnement de cet appareil doit tenir compte uniquement de la nature et des caractères cinétiques des réactions qui se produisent réellement dans le gazogène.

Sur la base des données cinétiques recueillies, les auteurs ont conçu et développé une *théorie dynamique* du gazogène. Une équation générale, exprimant l'équilibre thermique de chaque couche de combustible dans cet appareil, a été obtenue en calculant l'énergie mise en jeu par les réactions chimiques de combustion et de réduction, les échanges d'énergie dus à la convection des gaz, à la progression du combustible, au rayonnement et la conductibilité de la charge solide, et en tenant compte également des pertes aux parois.

Cette équation est résolue par approximations successives et fournit, pour un groupe donné de valeurs des paramètres, la courbe de distribution de température, et celle de variation du rendement, en fonction de la longueur de la colonne de charbon. Les calculs mettent en évidence l'influence quantitative de tous les paramètres du gazogène à gaz pauvre : pression et composition du carburant, vitesse du soufflé, grains et réactivité du charbon, dimensions, calorifugeage et conditions aux limites (préchauffage du vent) de l'appareil. Les résultats numériques obtenus, sont, à l'opposition de ceux calculés par Le Chatelier, en accord assez étroit avec les observations des praticiens. Ils apportent l'explication de nombreux dispositifs réalisés empiriquement (ils démontrent, par exemple, la supériorité des gazogènes à tuyères pour la marche à régime variable), et indiquent dans quelles limites on peut espérer tirer un meilleur parti de tel facteur.

La méthode d'analyse et de résolution du problème utilisée ici, est applicable à tout appareil autonome, tel que convertisseur ou générateur de gaz, four métallurgique, haut fourneau, etc. Basée sur les caractères cinétiques des phénomènes chimiques, elle fait plus que de décrire qualitativement les opérations, elle permet de calculer les rendements et les conditions optima de fonctionnement de ces appareils.

Le Bureau de la Section de Lyon, pour l'année 1942, est ainsi constitué :

Président : M. CHAMBON.
Vice-Présidents : MM. PRETTE et LICHTENBERGER.
Secrétaire : M. COLONGE.
Trésorier : M. PIERRON.

RAPPORT

SUR LES COMPTES DE L'EXERCICE 1941 PRÉSENTÉ PAR LA COMMISSION DES FINANCES, COMPOSÉE DE MM. DUCHEMIN, THESMAR, JOLIBOIS, O. BAILLY, rapporteur. G. DUPONT, Président, et DELABY, Secrétaire général.

Chers Collègues,

Ainsi qu'il était logique de s'y attendre, les mêmes causes engendrant les mêmes effets, les comptes de 1941 se soldent par un excédent de recettes du même ordre de grandeur que ceux de 1940, soit 141.712 fr. 57 ne traduisant, hélas, que la pénible obligation dans laquelle nous nous sommes trouvés, cette année encore, de réduire considérablement l'importance de nos deux *Bulletins Mémoires et Documentation*, ramenés, respectivement, à 940 et à 372 pages.

RECETTES. — Elles se sont élevées à 908.570 fr. 85 dépassant de 32.497 fr. 19 celles de l'exercice précédent.

Cotisations et droits d'entrée. — Leur total est de 198.450 francs en régression de près de 38.000 francs sur ceux de l'année dernière par suite d'une légère diminution du nombre de nos membres français, passés de 1046 à 964 et de l'impossibilité dans laquelle se sont trouvés nos membres étrangers de nous faire parvenir leurs cotisations.

Rentes et intérêts des comptes courants. — Leur somme s'élève à 59.133 fr. 54 en plus-value de 16.432 fr. 83 sur l'année 1940 par suite de l'encaissement de coupons arriérés de l'important titre de rente belge de la Donation Solvay et de l'augmentation des fonds déposés à la Caisse d'Épargne.

Comptes du Bulletin. — Les subventions qui nous sont allouées par diverses industries chimiques sont supérieures de 4.000 francs à celles figurant à nos comptes de l'année précédente. Par contre, les abonnements ont fléchi de 17.033 fr. 71 par suite d'une nouvelle diminution du nombre de nos abonnés étrangers passés de 387 à 121, insuffisamment compensée par l'augmentation de celui de nos abonnés français, cependant revenus, à cinq unités près, au chiffre de 1939. Les ventes d'exemplaires et de collections de nos *Bulletins* et de nos tables ont atteint 44.894 fr. 52 et dépassent de 33.613 fr. 52 celles de 1940, comblant et au delà le déficit accusé par les abonnements. La subvention de la Fédération Nationale des Associations de Chimie est demeurée sensiblement la même et celle du Centre National de la Recherche Scientifique atteint la somme de 250.000 francs, déjà enregistrée avec une profonde satisfaction au cours de notre précédent rapport. Il convient, enfin, de signaler dans ce chapitre de nos comptes, l'apparition d'une nouvelle rubrique concernant une subvention de 50.000 francs de l'Union des Industries Chimiques, forme transitoire d'une subvention plus importante et à caractère définitif que doit nous allouer, dès l'année en cours, le Comité d'Organisation de la Famille Professionnelle de la Chimie.

Comme les autres années, nous ne quitterons pas ce sujet sans adresser l'hommage de l'infinie reconnaissance de la Société Chimique de France à Monsieur le Directeur et à Messieurs les Administrateurs du Centre National de la Recherche Scientifique, à Messieurs les Industriels et Représentants de l'Industrie Chimique, ainsi qu'à la Fédération Nationale des Associations de Chimie de France qui, comme les années précédentes, nous a remis l'intégralité de la subvention qu'elle reçoit de la Confédération des Sociétés Scientifiques françaises pour la documentation en chimie. Grâce à leur généreuse compréhension, la Société Chimique de France est en mesure de publier les travaux de ses membres et d'apporter aux chimistes français la documentation indispensable à leur instruction générale, condition essentielle de toute activité créatrice et partie intégrante du potentiel national.

Recettes extraordinaires. — Nous soulignerons l'heureuse initiative de M. le Professeur SANNIÉ, qui a voulu parfaire par un don sa cotisation de membre perpétuel et l'harmoniser, de la sorte, avec les avantages que lui confère cette

COMPTES DE L'EXERCICE 1941

RECETTES

Cotisations et droits d'entrée	198 450 »	
Intérêts des comptes courants	2 083 16	
Rentes	57 050 38	
		257 583 54

Recettes affectées au Bulletin.

Subvention des Industries Chimiques ...	109 430 »	
Abonnements	76 072 80	
Ventes d'années et numéros divers	44 894 52	
Subvention pour extraits (Fédération Nationale des Associations de Chimie) ..	117 500 »	
Subvention Centre National de la Recherche Scientifique...	250 000 »	
Subvention de l'Union des Industries Chimiques.....	50 000 »	
		647.897 32

Recettes extraordinaires.

Droits de garde des plis cachetés	90 »	
Don du Docteur SANNIÉ	3 000 »	
		3 090 »

TOTAL..... 908 570 86

DÉPENSES

Indemnité Secrétariat.	3 600 »	
zone libre	2 000 »	
Indemnité agents ...	16 800 »	
Contribution Maison de la Chimie	1 500 »	
Assurances.....	235 25	
Gratifications diverses	795 »	
Frais correspondance.	3.434 55	
Impressions diverses .	2.206 25	
Cotisation Fédération.	500 »	
Droits de garde des titres.....	1 663 85	
Dépenses diverses.....	2.745 65	
Conférences	600 »	
Rachat d'années du Bulletin	800 »	
		36 880 55

Réserve pour prix :

Adrian	2 000 »	
Schutzenberger ...	166 65	
Ancel	600 »	
Leblanc	250 »	
Fondation Friedel..	6 101 »	
		9 117 65

Compte du Bulletin.

Impression du Bulletin	354 347 45	
Factures papier	6 876 »	
Frais d'expédition du Bulletin	12 777 99	
Abonnements aux périodiques	600 85	
		374 602 29

Indemnités des rédacteurs.

Rédacteur en chef...	7 200 »	
— — ad-joint.....	6 000 »	
Contrôle des périodiques	4 800 »	
Rubrique chimie :		
Biologique	6 000 »	
Physique	7 200 »	
Organique	6 000 »	
Bulletin (documentation).....	31 910 »	
Tables annuelles.....	26 700 »	
Annuité pour tables décennales	250 000 »	
		345.810 »

Dépassement titres sortis au tirage ... 447 80 447 80

Excédent de recettes 141.712 57

908 570 86

RAPPORT

SUR L'ACTIVITÉ DU BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE
DURANT L'ANNÉE 1941.

Les difficultés relatives à la publication du *Bulletin* se sont aggravées au cours de l'année 1941. D'une part, la pénurie de papier pose, à chaque tirage de numéro, un problème de plus en plus difficile à résoudre; d'autre part, la documentation devient chaque mois plus restreinte. Les quelques échanges de périodiques que nous avons pu reprendre en 1940 se trouvent, pour la plupart, à nouveau interrompus, si bien que notre documentation récente est pratiquement limitée aux seuls journaux scientifiques français et allemands. Si le volume du *Bulletin Documentation* est resté sensiblement le même que l'année écoulée c'est que notre Documentation présentait un important retard dû à la guerre et à l'interruption de la publication en 1940.

En ce qui concerne les mémoires, leur nombre est inférieur à celui de l'année 1940. Ce fléchissement n'est qu'apparent; le *Bulletin* de 1940 renfermait de nombreux mémoires en retard par suite des événements. Il est réconfortant de constater que, malgré les difficultés de travail actuelles, le nombre de mémoires reçus par la Rédaction s'est nettement accru au cours de ces derniers mois.

Nous pouvons donc être assurés que notre *Bulletin* conservera une ampleur et une tenue honorable, si nous avons la possibilité de continuer sa publication.

Bulletin « Mémoires ».

	Nombre de pages	Nombre de titres
Mémoires	595	79
Conférences. Exposé d'ac- tualités	96	4
Bibliographie	15	20
Rapports annuels	73	6
Notices nécrologiques	104	2
Procès-verbaux des séances	45	
Tables mémoires	12	
	940	

Bulletin « Documentation ».

	Nombre de pages	Nombre d'extrait
Chimie physique	100	923
— minérale	23	234
— organique	218	1537
— biologique	85	940
— analytique	44	501
Appareils	2	23
	472	4158

Nous venons d'être avisés que l'autorisation de paraître est subordonnée, pour 1942, à une réduction considérable du nombre de pages publiées. La rédaction étudie un ensemble de dispositions destinées à permettre l'impression du maximum de texte (diminution des caractères, suppression des résumés, réduction des formules, etc.), mais elle demande instamment aux auteurs de comprendre les nécessités impérieuses du moment et d'effectuer eux-mêmes toutes les réductions de texte possibles. Grâce à cette solidarité scientifique, notre *Bulletin* pourra continuer à publier la totalité des travaux des chercheurs français sans qu'il soit nécessaire d'imposer une nouvelle réduction arbitraire, uniforme et rigoureuse du nombre de pages accordées à chaque auteur.

Comme les autres années, le Rédacteur en chef ne peut terminer ce compte rendu sans adresser à ses collaborateurs, Chefs de Rubrique et Rédacteurs, ses remerciements pour leur fidèle dévouement. Plus que jamais, il ne s'agit point d'une formule de convenance, mais d'un sentiment profond devant les difficultés qu'ils doivent surmonter pour maintenir le niveau de notre *Bulletin*.

Le Rédacteur en Chef,
G. CHAMPETIER.

N° 75. — Estérification de la cellulose par les acides et les anhydrides d'acides en vapeurs; par G. CHAMPETIER et M. FOEX (1.4.42).

Action des mélanges de vapeurs d'acide nitrique et d'eau à diverses concentrations sur la cellulose. Le taux de nitration obtenu décroît rapidement lorsque la teneur en acide nitrique diminue; il s'annule lorsque la concentration de l'acide dans la phase vapeur s'abaisse au-dessous de 66 0/0. Les acides acétique et formique en vapeurs estérifient peu la cellulose; les résultats sont comparables à ceux obtenus avec ces acides à l'état liquide en l'absence de déshydratant. L'anhydride acétique en vapeurs donne une acétylation plus poussée que l'acide. Le taux d'estérification augmente avec la température. Il paraît probable que les réactions d'estérifications sont attribuables à la forme pseudo-nitrique NO_2OH ou aux monomères CH_3COOH et H-COOH , c'est-à-dire à la présence d'oxyhydriles préformés dans les molécules estérifiantes.

Parmi les réactions d'estérification de la cellulose, la nitration et l'acétylation ont fait l'objet du plus grand nombre de travaux en raison de leur importance technique. Ces réactions sont effectuées, en pratique, par trempage de la cellulose dans une solution constituée par l'acide estérifiant additionné d'un déshydratant (SO_3H_2 , Cl_2Zn , P_2O_5 , anhydride d'acide, etc.). Toutefois, divers auteurs ont réalisé l'estérification par les acides en vapeurs, plus particulièrement dans le cas de la nitration (1 et 2) ce qui permet d'obtenir des taux d'azote élevés. Par contre, avec l'acide acétique en vapeurs le degré d'estérification reste faible, ce qui nous a incité à rechercher les causes de cette différence de comportement.

Appareillage.

L'appareil utilisé pour étudier l'action des vapeurs d'acides sur la cellulose, imaginé par F. Trombe (1) a été décrit dans un précédent bulletin. Il a déjà servi à l'un de nous (2) pour des recherches sur la nitration de la cellulose par les vapeurs d'acide nitrique à 100 0/0. Les essais ont été effectués sur 5 g de coton linters traité par des vapeurs sèches d'acides ou d'anhydrides en appareil d'aluminium ou de verre.

Nitration.

L'acide nitrique en solution aqueuse est un mélange d'acide nitrique vrai (NO_3H) et d'acide pseudonitrique $\text{NO}_2\text{-OH}$ (3). Ces deux formes ont été caractérisées par leurs spectres d'absorption visibles, infra-rouges et Raman. Aux concentrations en acide comprises entre 60 et 75 0/0, l'acide nitrique se trouve sous la forme monohydratée $\text{NO}_3\text{H}\cdot\text{H}_2\text{O}$ et ne donne pas de réaction d'estérification avec la cellulose. Il forme uniquement un composé d'addition $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NO}_3\text{H}$ (composé de Knecht) stable seulement en présence des eaux-mères et régénérant la cellulose initiale par lavages à l'eau. Pour les concentrations en acide supérieures à 75 0/0 la forme pseudo-nitrique commence à apparaître et la cellulose à s'estérifier. Il se forme le dérivé de substitution, la nitrocellulose, dont la teneur en azote est d'autant plus grande que la concentration en acide pseudo-nitrique est plus forte dans le bain nitrant. L'action nitrante de l'acide sur la cellulose est due à la présence de l'acide pseudo-nitrique $\text{NO}_2\text{-OH}$ et non à celle de l'acide vrai NO_3H .

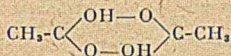
Les résultats des opérations de nitration effectuées par F. Trombe (1) avec l'acide nitrique en vapeur montrent parallèlement une diminution du taux d'azote de la nitrocellulose lorsque les vapeurs d'acide nitrique sont mélangées de vapeur d'eau en quantité croissante. Nous avons constaté que le taux d'azote tombe de 13,8 0/0 à 11,7 0/0 lorsque la concentration de l'acide nitrique dans la vapeur passe de 100 0/0 à 99 0/0. Ces résultats sont en accord avec ceux de F. Trombe. Nous avons poursuivi, en outre, ces essais pour des concentrations en acide nitrique plus faibles dans la phase vapeur. La nitration ne s'effectue plus sensiblement lorsque la concentration de l'acide nitrique s'abaisse au dessous de celle du mélange azéotropique (66,5 0/0 NO_3H) (voir Tableau I). Ces résultats sont donc en tous points comparables à ceux obtenus avec l'acide nitrique en solution.

Acétylation.

L'action de divers acides organiques, en l'absence de catalyseurs, sur la cellulose a été étudiée en particulier par C.-J. Malm et H.-T. Clark (4) ainsi que par A.-L. Bernouilli, M. Schenk et W. Hagenbuch (5). Avec l'acide acétique liquide bouillant (118°) la teneur en acétyl atteint seulement, pour le coton-linters, 6,2 0/0 en 200 heures (soit un groupe acétyl pour quatre groupes glucose) et ne dépasse pas cette valeur même après un contact de plus de 500 heures*. La teneur en acétyl ne s'accroît que légèrement en opérant en tube scellé à 140-145° ou avec l'acide acétique en vapeurs à 150-155°, mais la limite apparente d'estérification est obtenue beaucoup plus rapidement (48 heures en tube scellé, 20 heures avec l'acide en

vapeurs). Nous avons obtenu un résultat du même ordre avec les vapeurs d'acide acétique 100 0/0 à 120° (760 mm). Une teneur en acétyle de 6 0/0 est obtenue en 125 heures; résultat qui vient s'intercaler entre ceux des auteurs précédents.

Il est à remarquer que l'acide acétique liquide ou en vapeurs au voisinage du point d'ébullition sous la pression normale est en grande partie constitué de molécules du dimère.



ainsi qu'il ressort de l'étude des densités de vapeurs, des masses moléculaires, des spectres d'absorption infra-rouge et Raman, etc. (6 à 10).

La forme monomère $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ apparaît par élévation de température. Pratiquement inexistante à 24°, elle devient prépondérante à 138° et subsiste presque seule à 150°. Si l'on rapproche ces considérations des résultats de l'acétylation de la cellulose, il paraît convenable d'envisager que seule la forme monomère a une action estérifiante marquée. Pour vérifier cette assertion nous avons pensé effectuer l'acétylation par des mélanges d'acide acétique et de tétrachlorure de carbone au sein desquels la forme dimère se trouve dissociée en proportion d'autant plus importante que la dilution est plus forte (II). Toutefois, nous n'avons obtenu aucun résultat positif car la dilution diminue considérablement la vitesse d'estérification et ne permet pas de remarquer l'influence de l'augmentation de la quantité de monomère.

Nous avons également étudié l'action de l'anhydride acétique en vapeurs sur la cellulose de coton. Après traitement prolongé (200 h. à 150° sous 760 mm) on obtient une teneur en acétyle voisine de 16,6 0/0 qui se rapproche de celle du monoacétate de cellulose (21,1 0/0).

Formylation (12).

Les résultats obtenus avec l'acide formique en vapeurs sont comparables à ceux signalés avec l'acide acétique en vapeurs. D'après la littérature (7) la forme monomère devient prépondérante vers 139°. Le degré d'estérification augmente également avec la température pour un temps donné. Avec l'acide en vapeurs en 48 h. à 105° sous 760 mm on atteint une teneur en formyle de 5,9 0/0 (monoformiate 15,3 0/0) correspondant à un degré d'estérification légèrement supérieur à celui obtenu avec les autres acides organiques.

Les résultats sont consignés dans le tableau ci-joint.

Composition du liquide (poids 0/0)	Composition des vapeurs (poids 0/0 environ)	Pression mm Hg	Température deg. C	Durée heures	Degré d'estérification
Acide nitrique:	Acide nitrique (1):				taux d'azote 0/0
66,5	66,5	15	40	5	1 à 2
70	80-85	15	40	5	7,2
90	99	50	40	2	11,7
100	100	50	40	2	13,8
					taux de formyl ou acétyle 0/0
Acide formique:	Acide formique:				
98	99	760	105	2	1,5
98	99	760	105	48	5,9
Acide acétique:	Acide acétique:				
100	100	760	120	2	1,5
100	100	760	120	125	6,0
Anhydride acétique:	Anhydride acétique:				
99	98	140	100	2	1,8
99	98	140	100	48	4,9
99	98	140	100	340	13,0
99	98	760	150	48	9,3
99	98	760	150	200	16,6
(2) 99	98	760	150	2	3,6
{ Anhydride acétique:					
95					
{ Acide chloracétique:					
5		140	100	90	10,2

(1) Mélange azéotopique.

(2) Hydrocellulose (par mélange Ip en poids SO_2H_2 , Ip H_2O , 2 h., 30°), lavée, séchée.

(*) Il est intéressant de noter que la limite correspondant à un groupe OH estérifié pour 4 groupes glucose (12 OH libres) est également obtenue avec l'acide propionique et l'acide butyrique à l'ébullition après 150 à 200 heures (4).

(1) A. BOUCHONNET, F. TROMBE et G. PETITPAS, *Mémorial des Poudres*, 1938, 28, 308. — F. TROMBE, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 560; 1942, 9, 526. — (2) G. CHAMPETIER et M. FOEX, *C. R. Acad. Sc.*, 1940, 211, 468; *Bull. Soc. Chim.*, 1941, 8, 115; M. FOEX, *Bull. Soc. Chim.*, 1941

381 et 390. — (3) HANTZSCH, *Ber. deutsch. Chem. ges.*, 1917, 50, 1422; 1925, 58, 941. — (4) C. J. MALM et L. T. CLARK, *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, 5, 274; *U. S. A. P.* 1823 350 Eastman Kodak Co. — (5) A. L. BERNOUILLI, M. SCHENK et W. HAGENBUCH, *Helv. Chim. Acta*, 1930, 13, 534. — (6) R. M. BADGER et S. H. BAUER, *J. Chem. Physics*, 1936, 4, 711; 1937, 5, 605 et 852. — (7) L. G. BAUER et R. HOFSTADTER, *Phys. Rev.*, 1937, 51, 1017; *J. Chem. Physics*, 1938, 6, 531. — (8) R. C. HERMANN et R. HOFSTADTER, *J. Chem. Physics*, 1938, 6, 534; 1939, 7, 460. — (9) F. H. MC DOUGALL, *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, 58, 2585. — (10) M. V. VOLKENSTEIN, *Acta Physicochim. U. R. S. S.*, 1936, 4, 357. — (11) MM. DAVIES et G. B. SUTHERLAND, *J. Chem. Physics*, 1938, 6, 755 et 767. — (12) E. C. WORDEN et L. RUTSTEIN, *Kunststoffe*, 1912, 2, 325.

Laboratoire de Chimie minérale, Institut de Chimie, Paris.

N° 76. — Attaques des oxydes métalliques anhydres par le chlore à la température ordinaire; par Paul PIERRON (7.3.42).

Le chlore réagit sur les oxydes métalliques, si on soumet les produits à un broyage continu pendant tout le cours de l'attaque.

Les produits d'addition dont la formation est le premier stade de cette action — comme dans la bromuration — sont instables et se décomposent toujours, à mesure qu'ils se forment, sous l'action du chlore.

Cette évolution permet à toutes les réactions suivantes de se produire.

Le chlorate, dont la formation est une de leurs conséquences, se produit seulement avec les oxydes les plus basiques; avec les autres, on obtient seulement le chlorure qui est une seconde conséquence possible.

Le peroxyde prend naissance dans certains cas pour des raisons qui ont été fixées.

Des catalyseurs peuvent modifier l'attaque.

I. But de l'étude.

Les halogènes réagissent sur les oxydes métalliques, et la première phase de cette action est la formation d'un composé d'addition.

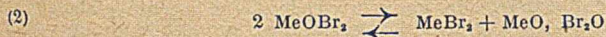
Des études avaient déjà été faites avec l'iode (1).

Nous avons nous-même mis en évidence l'action du brome (2) qui donnait d'abord un composé d'addition.



Le produit obtenu était stable si l'oxyde MeO était peu basique (basicité qui est d'autant plus faible que le métal Me est placé plus haut et plus à droite dans le tableau de la classification périodique).

Sinon il se dissociait en donnant du bromure et de l'hypobromite.



Ce dernier était décomposé par le brome en excès.



L'anhydride hypobromeux ainsi déplacé transformait en bromate l'hypobromite en excès.



Bien entendu, cette réaction n'était quantitative que si sa vitesse était supérieure à la vitesse de décomposition de l'anhydride hypobromeux en ses éléments.

Pour cela, l'oxyde devait être très basique, propriété qui est d'autant plus accusée que le métal est placé plus bas et plus à gauche dans le tableau de la classification périodique.

Nous avons résumé ces résultats à l'aide de ce tableau qui se trouvait partagé en trois zones: la première où ce composé d'addition se formait seul et était stable en présence d'halogène en excès; la seconde où ce corps se décomposait en présence d'halogène mais moins vite qu'il se formait — en dégageant d'ailleurs de l'oxygène — la réaction (4), vu sa lenteur, n'étant pas quantitative. La troisième enfin où cette décomposition était instantanée.

Il était nécessaire d'étudier dans les mêmes conditions l'action du chlore.

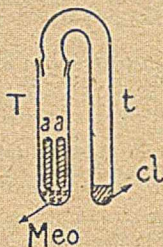
II. Attaque des oxydes.

Elle se produit spontanément pour les oxydes d'argent et de mercure; mais les autres oxydes dont les plus basiques comme les alcalins et les alcalino-terreux restent inertes.

Ce fait, opposé aux données théoriques, est dû au phénomène dit « d'inertie chimique »; la réaction, dès qu'elle débute, enrobe l'oxyde solide d'une couche de produits imperméables au chlore et l'absorption s'arrête.

Un broyage suffisamment intense, durant tout le temps de l'attaque, est capable de détruire cette couche protectrice et permet à la réaction de se poursuivre.

Nous avons réalisé ce broyage dans le même appareil que celui qui nous avait permis de faire réagir le brome. C'est un tube en T, à fond rond épais, dans lequel on place l'oxyde à chlorer; au-dessous se trouvent deux bouts d'agitateur dont les extrémités sont arrondies en forme de pilons. Ce tube communique par un rodage avec un tube recourbé *t* contenant le chlore, soit sous la forme de solution dans Cl₂C, ou mieux, et c'est ainsi que nous ayons opéré, sous la forme de chlorure de chaux additionné d'un peu d'acide sulfurique.



L'ensemble *Tt* est monté sur une machine à agiter qui oscille de bas en haut, comme je l'ai décrite précédemment (3).

• III. Méthodes d'analyse.

Les mélanges que nous avons à analyser peuvent contenir de l'hypochlorite, du peroxyde, du chlorate et du chlorure.

Les composés oxydants seront tous dosés par l'oxygène actif qu'ils contiennent et de la façon qui suit :

a) Hypochlorites : un poids déterminé de la substance est traité par une solution d'iodure de potassium acide; l'iode libéré est dosé par une solution de $S_2O_3Na_2$, $\frac{N}{10}$,

le volume de cette solution correspondant à l'iode libéré est ce que j'appelle pouvoir oxydant en hypochlorite (P.O.).

b) Peroxyde : quand il existe, son pouvoir oxydant est mesuré globalement par la méthode précédente avec celui de l'hypochlorite : supposons que la valeur de ce pouvoir oxydant total soit PO_2 . Si je dissous dans l'eau une même quantité de substance et ajoute de l'eau oxygénée en quantité telle que son pouvoir oxydant ait la même valeur PO_2 , je provoque un dégagement d'oxygène en détruisant l'hypochlorite; je mesure de nouveau le pouvoir oxydant de la solution obtenue, soit PO_1 ; il est facile de voir que le pouvoir oxydant en hypochlorite de la substance

analysée sera $\frac{2 PO_1 - PO_2}{- 2}$

Le PO en peroxyde sera $\frac{PO_2}{2}$

Pratiquement, les mélanges analysés n'ont jamais contenu que l'un ou l'autre de ces corps.

c) Chlorate. Un poids connu de produit à analyser est traité à l'ébullition pendant quelques minutes, à l'abri de l'air, par une solution de sulfate ferreux acide titrée, on dose en retour par une solution de permanganate décime-normale;

le volume de MnO_2K $\frac{N}{10}$ correspondant au sulfate ferreux oxydé par le produit est le pouvoir oxydant total.

Le P.O. en chlorate est obtenu en retranchant de ce chiffre celui obtenu en a).

d) Le chlorure est mesuré de la façon suivante : la substance, mise en solution, est réduite par le zinc en milieu sulfurique pendant 24 heures; puis on dose pondéralement le chlore à l'état de chlorure d'argent.

IV. Résultats.

L'attaque s'effectue lentement avec la plupart des oxydes, sauf avec l'oxyde d'argent et l'oxyde mercurique pour lesquels elle est très rapide.

Les composés d'addition se décomposent aussi vite qu'ils se forment, car ils ne sont jamais perceptibles.

Le pouvoir oxydant des produits obtenus n'est important que lorsqu'on part de l'oxyde de sodium; avec tous les autres oxydes, il est ou très faible, ou nul, ce qui revient à dire qu'on n'obtient presque que du chlorure.

Remarque. — Il faut remarquer que l'introduction d'un peu de chlorure de plomb dans l'oxyde de sodium accélère la réaction, mais le pouvoir oxydant du produit est fortement diminué.

Résultats numériques. — Nous donnons les résultats numériques dans le tableau A dans lequel tout est rapporté à 1 gramme d'oxyde mis en œuvre.

Remarques sur ces résultats. — En vingt-trois jours, on fixe à peine 50 0/0 de la quantité de chlore théorique, avec les oxydes de sodium et de lithium; et 10 à 20 0/0 de cette quantité théorique avec les autres oxydes; seuls les oxydes d'argent et de mercure s'attaquent en quelques heures.

Le pouvoir oxydant des produits obtenus ne remplit jamais les conditions « nécessaires » de celui d'un composé d'addition (2), c'est-à-dire être égal à celui de l'halogène fixé et mesurable par l'iodure de potassium acide. Et en effet :

TABLEAU A.

Composition des produits résultant de l'attaque des oxydes métalliques par le chlore.

(Tous les chiffres sont rapportés à 1 gramme d'oxyde attaqué.)

Oxyde attaqué	Durée de l'attaque	Augmen- tation de poids	P.O. corres- pondant	ANALYSE DU PRODUIT OBTENU			
				P.O. de l'hypo- sulfite	P.O. du per- oxyde	P.O. du chlorate	Poids de chlore à l'état de chlorure
Na ₂ O	12 jours	0,266	74,9	0	23	23,5	0,245
Na ₂ O	23 —	0,502	141	0	39	45,6	0,457
Li ₂ O	12 —	0,709	198	8,9	0	19,7	0,570
Ag ₂ O	8 heures	0,240		0	0	0	0,182
BaO	23 jours	0,096	27	traces	2,8	0	0,072
SrO	23 —	0,276	78,7	0,2	0	0	0,218
CaO	23 —	0,340	95	0,2	0	4	0,258
MgO	23 —	0,110		0	0	0	0,086
ZnO	23 —	0,040		0,2	0	0	0,028
CaO	10 —	0,400		0	0	0	0,302
HgO	10 heures	0,248		0	0	0	0,189

Il s'élève à 38 ou 40 0/0 du P.O. correspondant au chlore fixé, quand on opère avec l'oxyde de sodium, et la moitié de ce pouvoir oxydant se trouve sous la forme de peroxyde; l'autre moitié, sous forme de chlorate.

Le pouvoir oxydant des produits obtenus avec l'oxyde de lithium s'élève à 15 0/0 du P.O. théorique, dont un tiers en hypochlorite et deux tiers en chlorate.

Avec l'oxyde de Baryum, ce pouvoir oxydant s'élève à 11 0/0 de celui qu'on devrait théoriquement obtenir et il se trouve tout entier à l'état de peroxyde.

Avec les autres oxydes, on n'obtient que le chlorure et des traces d'hypochlorite si c'est un oxyde alcalino-terreux ou l'oxyde de zinc.

Remarque. — Le gaz qui sert à l'attaque se sature d'anhydride hypochloreux avec l'oxyde mercurique et l'oxyde de cadmium. Avec le second, surtout, si on opère à l'obscurité, le gaz contenu dans le tube à réaction, initialement vert, devient orange foncé, au bout de quelques jours et cette coloration persiste plusieurs mois. Il est intéressant de noter qu'avec l'oxyde mercurique, la coloration orangée, assez claire d'ailleurs, obtenue beaucoup plus rapidement, après quelques minutes, disparaît au bout de quelques heures.

Tous les autres oxydes ne donnent pas d'anhydride hypochloreux, même l'oxyde d'argent dont l'attaque est cependant très rapide.

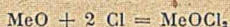
V. Interprétation de ces résultats.

La complexité de la réaction du chlore sur les oxydes de sodium, de lithium, de baryum, soulignée par la variété des produits formés (chlorate, hypochlorite, peroxyde, chlorure), permet de penser que le processus n'est pas simple; de même avec les autres oxydes qui pourtant ne donnent que le chlorure; la seule substitution du chlore à l'oxygène n'est alors, dans ce cas, que le résultat d'une série de réactions successives.

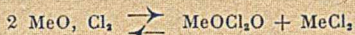
Le processus de l'action du brome que j'ai démontré précédemment s'applique très certainement au cas du chlore; et même, si on se réfère à une étude publiée

précédemment au sujet de l'action du chlore sur les hypochlorites (4), ils auraient pu être prévus d'avance.

En effet, d'après ce qu'on sait sur l'action du brome, le premier stade de la réaction doit être la formation du composé d'addition

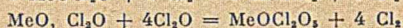


mais — et c'est là qu'intervient la première différence entre les deux halogènes — il est évidemment moins stable que dans la bromuration, puisque les produits obtenus n'en contiennent jamais : il se dissocie par conséquent toujours en donnant l'hypochlorite et le chlorure :

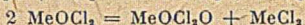


Mais nous savons (4) que l'hypochlorite ainsi formé, laissé en contact avec le chlore pourra être transformé catalytiquement en chlorate, sans perte d'oxygène, quand l'oxyde correspondant sera très basique, comme l'oxyde de sodium (transformation A).

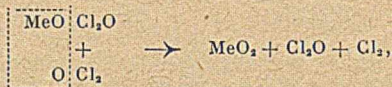
Nous savons qu'il se transformera en chlorure si l'oxyde est peu basique (CaO, transformation B); ou qu'il pourra subir l'ensemble de ces deux transformations si sa basicité est moyenne, en vertu des réactions suivantes pour la catalyse : (transformation A)



ou des deux réactions suivantes pour la transformation B :

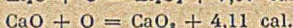
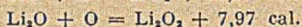
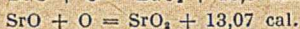


Nous savons aussi (4) que si la basicité de l'oxyde est assez forte, l'anhydride hypochloreux libéré par la réaction pourra donner du peroxyde



cette réaction n'étant possible que si la formation du peroxyde est assez exothermique.

Or les chaleurs de formation de ces corps (5) sont :



La réaction de formation des peroxydes ne sera possible que pour les premiers, et à condition d'être en milieu rigoureusement anhydre, comme ici. Il est évident que dans les conditions présentes, la formation des peroxydes se produit d'une façon beaucoup plus intense que dans nos études sur la chloruration des hypochlorites puisque ceux-ci contenaient toujours un peu d'humidité qui catalysait la formation de chlorate.

Comme ces peroxydes ont tendance à se décomposer sous l'action d'un excès de Cl_2O , ils existeront au cours de la chloruration, quelquefois à l'état transitoire.

Ces faits expliquent bien, qu'avec l'oxyde de sodium, la formation du chlorate qu'aurait dû donner la transformation A — seule attendue — s'est accompagnée d'une production de peroxyde. L'existence de ce dernier, qui est relativement décomposable par l'anhydride hypochloreux, explique la perte d'oxygène au cours de la chloruration.

Ces faits expliquent aussi qu'avec l'oxyde de baryum dont l'hypochlorite est bien plus lentement catalysé en chlorate (4), et de ce fait doit subir surtout la

transformation B, mais dont le peroxyde a une formation suffisamment exothermique pour prendre naissance, on ait une très grosse perte d'oxygène, et que le seul produit oxydant obtenu soit BaO_2 .

Ils expliquent qu'avec l'oxyde de lithium, avec lequel la transformation A est très lente, mais dont le peroxyde est peu exothermique, on ait une grosse perte d'oxygène avec formation du chlorate et de l'hypochlorite à l'exclusion du peroxyde. Ils expliquent aussi qu'avec les autres oxydes, on n'obtienne presque que le chlorure.

VI. Remarques.

1° *Influence des catalyseurs.* — a) Chlorure et oxyde de plomb.

Il avait été remarqué, dans l'attaque par le brome, que l'addition aux oxydes alcalins ou alcalino-terreux de bromure ou d'oxyde de plomb accélérât l'attaque de l'halogène. Ils favorisaient la formation du bromate et diminuaient la perte d'oxygène avec les oxydes alcalins; ils augmentaient au contraire la perte d'oxygène avec les alcalino-terreux: ceci était dû évidemment à la formation intermédiaire de PbO , qui est le produit normal de l'attaque de l'oxyde de plomb (2).

Nous avons constaté une action analogue de ces catalyseurs vis-à-vis de l'attaque du chlore. En broyant pendant 24 heures un mélange de 92 parties d'oxyde de sodium et de 8 parties de chlorure ou d'oxyde de plomb, et en les soumettant dans les mêmes conditions à l'action des vapeurs de chlore, on accélère assez fortement la réaction; il nous est même arrivé d'observer quelquefois la formation d'une vive lumière — transitoire d'ailleurs — au cours de l'introduction dans l'appareil d'une nouvelle quantité de vapeur de chlore: ceci peut fort bien s'expliquer en admettant un véritable décapage de l'oxyde de sodium par le chlorure de plomb, suivi d'une formation d'oxyde de plomb.

Sur les produits obtenus, le catalyseur a influé comme il le faisait lors de l'attaque par le brome des oxydes alcalino-terreux, c'est-à-dire en augmentant beaucoup la perte d'oxygène et en diminuant la quantité de chlorate formé, par conséquent en agissant de la façon exactement opposée à celle qui prévalait lors de la bromuration de l'oxyde de sodium.

Or en se souvenant que l'hypobromite de sodium s'oxyde très facilement en bromate, alors que les hypobromites alcalino-terreux le font bien plus difficilement, que l'hypochlorite de sodium est bien plus difficilement oxydable en chlorate que ne l'est son hypobromite en bromate, il est possible de penser que PbO , — ainsi à l'état naissant — en présence d'un sel très facilement oxydable, le transformera en bromate ou chlorate, et le décomposera en mettant son oxygène en liberté, s'il est au contraire peu oxydable.

b) Oxyde de mercure.

Il augmente un peu (de 30 ou 40 0/0) la vitesse d'attaque de l'oxyde de sodium et il fait évoluer la réaction vers la seule formation du chlorure de sodium: l'interprétation de la réaction est simple: l'oxyde HgO , dont l'attaque par le chlore est immédiate, donne de l'anhydride hypochloreux et du chlorure mercurique; ce dernier est ramené par l'excès d'oxyde de sodium en oxyde qui subit de nouveau l'attaque.

Il est intéressant de noter que l'anhydride hypochloreux, même formé à l'état naissant, d'une façon évidente comme ici, n'a aucune action oxydante sur l'oxyde de sodium; aussi quand le peroxyde se forme dans la chloruration sans catalyseur, ce ne peut pas être par suite d'une oxydation de l'oxyde Na_2O par Cl_2O , hypothèse qui aurait pu être faite cependant.

2° *Remarque sur la constitution du gaz après l'attaque.* — L'absence, très souvent constatée dans les gaz ayant servi à l'attaque, de l'anhydride hypochloreux qui aurait dû prendre naissance dans la transformation B, peut être expliquée par les observations qui ont été faites avec l'hypochlorite d'argent (4).

L'anhydride hypochloreux réagit sur lui dès son apparition en donnant du peroxyde qui se décompose sous l'action de Cl_2O en excès. C'est aussi probablement ce phénomène qui se produit toutes les fois que la formation du peroxyde a une possibilité d'existence.

La décomposition spontanée de Cl_2O qu'on pourrait supposer possible, vu la lenteur de la chloruration de l'oxyde, ne permettrait pas d'expliquer cette disparition puisque dans le cas de l'oxyde de cadmium même après plusieurs mois de conservation à l'obscurité, l'anhydride formé dans la chloruration semble être resté parfaitement stable.

3° *Remarque sur la formation du chlorure de chaux.* — La différence avec laquelle le chlore se comporte avec la chaux humide et la chaux anhydre est à noter.

Dans le premier cas (industrie du chlorure de chaux) l'humidité autorise la progression de la réaction dans toute la masse jusqu'à ce que toute la chaux soit attaquée (6); puis, quand il y a excès de chlore, elle favorise la transformation en

chlorate de l'hypochlorite provenant de la dissociation (fût-elle même très légère) du chlorure de chaux.

Dans le deuxième cas, c'est un processus de surface; les produits formés sont toujours en présence d'un excès de chlore, et cela dès le début de la réaction (même quand la majeure partie de la chaux n'est pas encore attaquée); comme on le sait cet excès de chlore provoque la formation du chlorure.

VII. Conclusions.

1° L'action du chlore sur les oxydes métalliques suit le même processus que celle du brome.

2° Le produit d'addition, dont la formation constitue le premier stade de l'attaque, est toujours instable; il se dissocie à mesure qu'il se forme en permettant toutes les réactions suivantes.

C'est une différence importante avec les produits de l'action du brome, qui étaient plus stables et dont certains ont pu être bien conservés.

3° La formation du chlorate est bien plus difficile que ne l'était la formation du bromate et elle exige de la part de l'oxyde correspondant une basicité beaucoup plus forte; si elle n'est pas suffisante, on obtient du chlorure et de l'oxygène ou du chlorure et de l'anhydride hypochloreux.

4° Il se forme en outre un peu de peroxyde, à partir de l'anhydride hypochloreux transitoirement libéré et de l'hypochlorite en excès, si la formation de ce peroxyde est assez exothermique (ex. Na_2O_2 , BaO_2).

5° L'accélération de la réaction par le catalyseur au plomb s'explique par un décapage de l'oxyde de sodium par le chlorure de plomb, résultant, avec PbO_2 , de la chloruration de l'oxyde PbO . La perte d'oxygène est due à l'action du peroxyde de plomb sur l'hypochlorite de sodium transitoirement formé par la chloruration de Na_2O . L'action de ce peroxyde aurait pu être, au contraire, une augmentation de la production de chlorate, comme c'était le cas dans la bromuration, où il y avait augmentation de la formation de bromate; mais il aurait fallu pour cela que l'hypochlorite de sodium soit aussi facilement oxydable que l'hypobromite, ce qui n'est pas.

(1) D. SAUNIER, Thèse Lyon, 1939. — (2) P. PIERRON, Thèse Lyon, 1940. — (3) P. PIERRON, *Bull.* (5), 1939, p. 1055. — (4) P. PIERRON, Action du chlore sur les hypochlorites solides (sous presse au *Bulletin*). — (5) DE FORCRAND, *Ann. de chim. phys.* (8), 1908, 15, 453. — (6) M. LEMARCHANDS et E. UNRANA, *C. R.*, 1939, 209, 757, 759.
FEUILLETS 95 à 107

N° 77. — Action de l'isocyanate de phényle sur le méthylol-4-antipyrine; par P. DUQUENOIS et Hayriye AMAL (2-4-42).

Les phényluréthanes, obtenus par action de l'isocyanate de phényle sur les alcools sont intéressants pour leurs propriétés pharmacologiques. Ce sont des hypnotiques peu toxiques, de grande activité si l'alcool est de P. M. élevé. Nous avons essayé de préparer le phényluréthane d'un alcool possédant en outre le noyau antithermique et analgésique de l'antipyrine. Mais l'action de l'isocyanate sur le méthylol-4-antipyrine, au lieu de se limiter à l'oxyhydrile alcoolique, intervient sur le carbonyle du noyau pyrazolone, donnant ainsi un composé qui est à la fois uréthane et anile.

L'action de l'isocyanate de phényle sur le méthylol-4-antipyrine n'avait pas été étudiée avant nous. Nous avons procédé comme on le fait habituellement pour caractériser les alcools de poids moléculaire élevé, en faisant réagir des quantités équimoléculaires de méthylol-4-antipyrine et d'isocyanate de phényle. Le chauffage ne devait cependant pas dépasser la température de fusion de l'alcool (P. F. = 168°) qui subit alors une décomposition en ses deux constituants, l'antipyrine et le formaldéhyde.

Deux faits ont surtout attiré notre attention au cours de la préparation: 1° L'abondant dégagement gazeux; 2° la nécessité d'employer un excès d'isocyanate pour avoir un bon rendement en produit cristallisé (P. F. = 271°5).

Ces faits étaient déjà de nature à indiquer que la réaction ne se passait pas comme avec un alcool simple.

Préparation : 1,5 g de méthylolantipyrine pulvérisée et 5 g d'isocyanate de phényle (P. E. = 165°) sont chauffés au bain d'huile dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux. Vers 60-70° la masse se boursoufle en dégageant un gaz. A mesure que l'on élève la température, le produit entre en dissolution et le dégagement aqueux continue. On chauffe jusque 160°, température que l'on maintient 3 à 4 heures.

Au refroidissement la liqueur abandonne des cristaux qui se prennent bientôt en une masse cristalline dure, jaune pâle. On reprend celle-ci par un peu de benzène

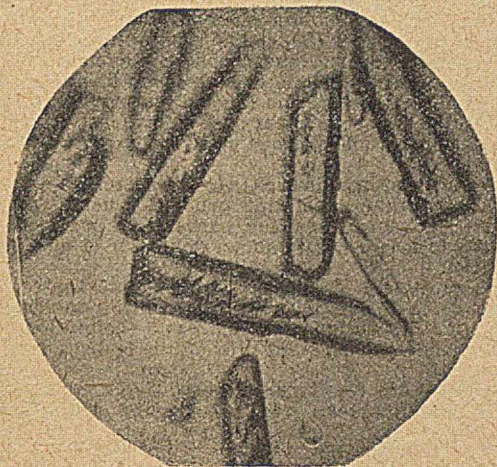
froid qui dissout l'excès d'isocyanate n'ayant pas réagi, ainsi qu'une partie des produits formés. Les cristaux restent au contraire en suspension. On les sèche et recristallise dans l'éthanol bouillant.

Il est possible de récupérer encore un peu du produit cherché à partir de la solution benzénique. Après avoir évaporé cette dernière à température ordinaire on ajoute de l'alcool froid au sirop obtenu. On recristallise le précipité dans l'éthanol bouillant.

Caractérisation du gaz dégagé : le gaz qui se dégage pendant la réaction ne réduit pas le chlorure de palladium (absence de CO), ne rougit pas le papier picrosodé de Guignard (absence de HCN), ne rougit pas le réactif de Nessler (absence de HCHO). Il est incolore et inodore.

A la fin de la préparation, on vide à la trompe les gaz contenus dans l'appareil et on les fait passer lentement dans l'eau de baryte. Il se produit un abondant précipité qui caractérise la formation de CO_2 au cours de la réaction.

Propriétés physiques : le produit nouveau obtenu se présente en cristaux incolores, aiguillés, ayant au microscope l'aspect de pyramides tronquées (fig. 1)



avec un plan de clivage net, ressemblant à des fers de lances, blanchissant légèrement à l'air. Chauffé, il jaunit vers 265°C ., fond en un liquide jaune à $271^\circ,5 \text{C}$. et se décompose à température beaucoup plus élevée, avant le point d'ébullition.

Les cristaux sont insolubles dans l'eau froide, très peu solubles dans l'eau bouillante, insolubles dans l'éthanol froid, légèrement solubles dans l'éthanol chaud. Ils sont peu solubles dans le benzène bouillant, très peu dans l'oxyde d'éthyle même à l'ébullition. Ils sont solubles dans l'acide acétique chaud, d'où ils recristallisent bien, un peu aussi dans l'ester acétique. Leurs solvants sont le chloroforme, la pyridine, la propanone, où ils sont bien solubles à froid. Ils sont également solubles dans le camphre fondu sans décomposition.

Propriétés chimiques et analyse : la solution aqueuse ou acétonique ne donne pas de coloration spéciale avec le perchlorure de fer. La solution alcoolique ne donne qu'une coloration très faible-ment orangée. Il semble donc que le noyau pyrazolone n'existe plus : l'atome d'O qui send compte qu'une seconde molécule d'isocyanate a réagi sur le carbonyle pyrazolonique avec dégagement de CO_2 . Le produit n'est plus une pyrazolone et ne donne plus de coloration rouge avec le perchlorure de fer. C'est une pyrazoline qui donne directement la réaction de Knorr.

en 5 a été éliminé avec le carbonyle de l'isocyanate en excès, une fonction anile ayant pris naissance avec départ de CO_2 .

La réaction pyrazolonique de Knorr (2) effectuée directement sur le produit est positive. On remarque tout d'abord que la substance est un peu soluble dans SO_3H_2 , à froid, ce qui révèle son caractère basique. Le bichromate ajouté à cette solution donne une coloration rougeâtre fugace, virant au vert franc.

L'acide nitreux ($\text{SO}_3\text{H}_2 + \text{NO}_2\text{Na}$) n'a donné aucune coloration ni dégagement de vapeurs nitreuses. La position 4 est par conséquent toujours occupée.

L'analyse élémentaire est en bon accord avec la formule : (I) $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2 = 412$

(uréthane-anile), et non pas avec la formule que l'on pouvait prévoir *a priori*:
(II) $C_{11}H_{11}O_2N_2 = 337$ (uréthane).

Tandis que le dosage de l'azote ne peut montrer de différence très appréciable pour ces deux formules, au contraire le dosage du carbone ne peut laisser subsister de doute; ce dosage a été effectué par la semi-microméthode de Dennstedt.

Prise d'essai 32,1 mg. CO_2 trouvé 87,7 mg. C 0/0 trouvé 72,8. C 0/0 calculé pour la formule (I), 72,7. C 0/0 calculé pour la formule (II), 67,6.

La cryoscopie dans le camphre fondu indique également un P. M. plus voisin de l'uréthane-anile que de l'uréthane :

Substance 0,1524. camphre 5,2626. $dT = 177,8-174,2 = 3^{\circ}6$. P.M. trouvé 389,5. P.M. calculé pour (I) 412. P.M. calculé pour (II) 337.

Le dosage de l'azote a été effectué par la méthode de Dumas.

N 0/0 trouvé 13,7. N 0/0 calculé pour (I) 13,6. N 0/0 calculé pour (II) 12,4.

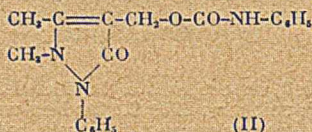
Le produit est insoluble dans la soude aqueuse, mais la soude alcoolique à chaud le dissout avec saponification probable (le produit de saponification additionné de chloroforme donne du phénylisonitrile).

Pour mettre en évidence la fonction phényluréthane, il était nécessaire d'en faire l'hydrolyse et de caractériser CO_2 et l'aniline formés. Mais la caractérisation de l'aniline, après saponification alcaline ne pouvait avoir de valeur, car on sait que les pyrazolones se décomposent de la sorte avec libération d'aniline. Ayant vérifié, par contre, sur l'antipyrine, que l'hydrolyse par SO_3H_2 au 1/2 n'ouvrait pas le cycle pyrazolonique, on pouvait, par mise en évidence d'aniline dans l'hydrolyse acide de notre substance, affirmer que cette aniline provient bien des chaînes latérales :

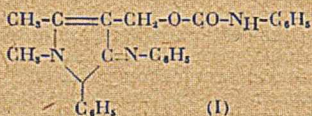
On a dissous 0,5 g de substance dans SO_3H_2 concentré. On a ensuite ajouté une quantité égale d'eau et chauffé la solution pendant 2 heures dans un appareil à acétylation. Après refroidissement on a fait barboter les gaz dans l'eau de baryte. La quantité de CO_2Ba formée ne laisse aucun doute sur la mise en liberté de CO_2 pendant cette opération.

La solution acide provenant de l'hydrolyse a donné toutes les réactions de l'aniline — réaction de la furfuraniline, réaction de l'indophénol, formation de phénylisonitrile, etc... Cette solution ne donne pas de coloration avec Cl_2Fe_3 . Elle ne contient pas de formaldéhyde pouvant provenir de la dégradation de la fonction alcool en méthylène-*bis*.

Constitution : il résulte des réactions ci-dessus, de l'analyse élémentaire et de la cryoscopie que le produit obtenu n'est pas l'uréthane simple attendu :



Les deux fonctions uréthane et anile sont présentes simultanément et nous proposons pour le produit cristallin obtenu la formule :



Nous apportons un exemple de la grande réactivité du $C=O$ pyrazolonique que l'on peut également mettre en relief dans d'autres cas. Ainsi nous montrerons dans la communication suivante l'action des chlorures d'acides inorganiques. L'action de l'isocyanate sur d'autres pyrazolones, l'antipyrine en particulier, peu étudiée jusqu'ici, fait l'objet de nos recherches actuelles.

Signalons pour terminer que nous avons fait réagir l'isothiocyanate de phényle sur le 4-méthylol-antipyrine, sans obtenir de combinaison analogue. Déjà à la température du bain-marie le 4-méthylol-antipyrine se décompose avec formation de méthylène-*bis*-antipyrine. L'isothiocyanate se comporte comme un réactif plus acide que l'isocyanate de phényle.

L'administration *per os* d'uréthane-anile à raison de 0,5 g par kg au Lapin n'est pas toxique; mais nous n'avons, par contre, constaté aucune action hypnotique.

(1) K. BODENDORF et G. KORALEWSKI, *Arch. der Pharm.*, 1917, 255, 261. — (2) L. KNORR, *Ber. chem. Ges.*, 1893, 26, 101.

N° 78. — Action du pentachlorure de phosphore et du chlorure de thionyle sur l'acide antipyrine-4-carboxylique; par P. DUQUÉNOIS et HAYRIYE AMAL (2.4.42).

Lorsqu'on fait réagir le chlorure de thionyle sur l'acide antipyrine-4-carboxylique, au lieu d'obtenir le chlorure d'acide correspondant, l'action porte sur le noyau pyrazolonique. Il y a à la fois déméthylation de l'azote en 2 et chloruration en 5, avec formation d'un acide chloropyrazolcarboxylique. Le chlorurant laisse donc intact le carboxyle, tandis qu'il agit sur le carbonyle pyrazolonique.

Le produit obtenu est identique à l'acide que Michaëlis et ses collaborateurs ont découvert par une méthode différente et dont ils ont préparé quelques dérivés.

Si l'on emploie, au lieu de chlorure de thionyle, le pentachlorure de phosphore, il se produit le même acide chloropyrazolcarboxylique, qui se transforme en partie en chlorure d'acide correspondant.

A partir de ce chlorure d'acide 1-phényl-3-méthyl-5-chloropyrazol nous avons préparé deux esters qui n'étaient pas encore connus: l'ester méthylique et l'ester éthylique, tous deux solides.

Nous avons montré dans une communication précédente (1) l'action de l'isocyanate de phényle sur un alcool pyrazolonique. Nous nous proposons maintenant d'exposer ce que nous avons observé en faisant agir des chlorures d'acides inorganiques sur un acide pyrazolonique. L'acide qui a servi de point de départ est l'acide antipyrine-4-carboxylique isolé par l'un de nous (2) dans l'oxydation permanganique du méthylol-4-antipyrine.

I. Action de SOCl_2 sur l'acide antipyrine 4-carboxylique.

Ayant tout d'abord pour but de préparer le chlorure d'acide antipyrine 4-carboxylique, nous nous sommes adressés au chlorure de thionyle qui a l'avantage de donner des produits de décomposition faciles à éliminer et qui ne réagit pas d'habitude sur les groupes carbonyles. Mais nous n'avons pas obtenu le chlorure d'acide isopyrazolone cherché. A sa place il s'est formé avec un excellent rendement un acide pyrazol chloré dans le noyau, que Michaelis, Voss et Greiss (3) avaient obtenu en 1901 par une autre méthode, l'oxydation sulfochromique du *l*-phényl 3-méthyl-5-chloropyrazol.

Acide 1-phényl-3-méthyl-5-chloropyrazol-4-carboxylique.
P.M. = 236,5.

Préparation. — 5 g d'acide antipyrine-4-carboxylique (P.F. = 214°) sont dissous dans le benzène sec. On ajoute 6 cm³ de chlorure de thionyle (soit 4 mol. pour 1 mol. d'acide). On chauffe au B.M. à 80°-90° pendant 5 à 6 heures. Le benzène est évaporé et l'on obtient avec un excellent rendement un produit chloré solide, légèrement jaune, qui fond vers 196° après la première cristallisation. Très soluble dans l'alcool, il recristallise bien dans ce solvant, ainsi que dans le benzène.

Nous verrons que le même produit a été retrouvé, avec un rendement médiocre, dans l'action du pentachlorure de phosphore sur l'acide antipyrine 4-carboxylique.

Propriétés physiques. — Quand il a été obtenu par sublimation à 170°-180°, le produit se présente en poudre cristalline extrêmement légère et très blanche, insoluble dans l'eau, soluble dans l'éthanol, dans le benzène chaud, très soluble dans le tétrachlorure de carbone, soluble dans l'acide acétique et un peu dans l'oxyde d'éthyle.

Après cristallisation dans l'éthanol puis plusieurs fois dans le benzène, on obtient des aiguilles microcristallines (fig. 1) fondant à 227° mais sublimant partiellement vers 170°-180°. Quelques degrés après la fusion le liquide brunit, rougit et dégage des bulles gazeuses (décomposition).

Propriétés chimiques et analyse. — La substance est soluble dans les alcalis, mais ne décompose pas les bicarbonates alcalins. Son peu de réactivité provient, comme l'acide antipyrine 4-carboxylique, de la compensation produite par le noyau, mais surtout de sa très faible solubilité. Elle décolore cependant l'eau bromée.

En solution alcoolique (N/800) le pH est de 5,4 aux indicateurs colorés. La solution est donc légèrement acide.

La solution alcoolique ne donne pas de coloration rouge avec le perchlorure de fer et ce caractère permet déjà de penser qu'il ne s'agit plus d'une pyrazolone.

La recherche du chlore ayant été positive, nous avons effectué son dosage. Un premier essai ayant montré que le Cl se détache très difficilement par saponification à l'aide de NaOH alcoolique, on pouvait exclure la constitution de chlorure d'acide. La méthode de Soubeiran-Liebig réussit mieux. Nous avons trouvé 13,3 0/0 de Cl au lieu de 15,0 0/0 calculés pour la formule : $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$ (I).

Le Cl et le C ont été dosés par la semi-microméthode de Dennstedt :

noir animal, recristallise dans le méthanol et une dernière fois dans le benzène. On obtient alors des aiguilles plus trapues (fig. 2).

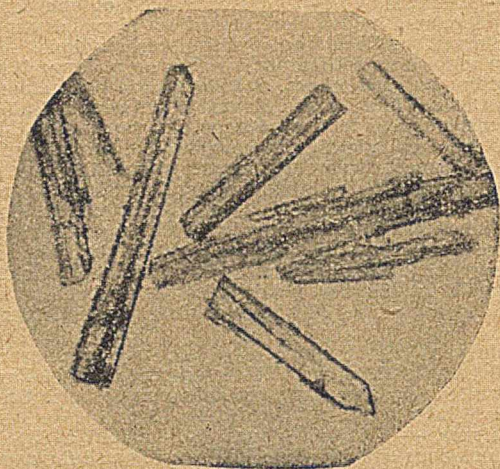


Fig. 2.

Propriétés physiques. — Longues aiguilles incolores monocliniques, tronquées à une extrémité, qui fondent à 74° au bain de mercure ou au tube capillaire. Le produit fondu est un liquide incolore, distillable à pression ordinaire sans décomposition. Insoluble dans l'eau, il est par contre soluble, déjà à froid, dans la plupart des solvants organiques : le méthanol, l'éthanol, la propanone, l'ester acétique, la pyridine, le chloroforme, le benzène, etc.

Remarquons que la différence de P. F. entre l'acide et son ester méthylique est de 154° , c'est-à-dire beaucoup plus considérable qu'entre l'acide antipyrine 4-carboxylique et son ester méthylique : ces deux derniers fondent respectivement à 214° et 154° .

Propriétés chimiques et analyse. — Le produit en solution dans le méthanol ne colore par Cl_2Fe . Il ne donne pas la réaction pyrazolonique de Knorr. C'est donc toujours un pyrazol. La solution du produit est possible à froid dans l'acide sulfurique au demi.

La substance est insoluble à froid dans la potasse aqueuse. A chaud il y a dissolution avec formation de deux phases. L'ion Cl^- n'y est pas décelable et Cl_2Fe donne une coloration jaune-verdâtre, ce qui montre que l'atome de Cl est solidement lié au C et ne peut ainsi régénérer une pyrazolone. La potasse alcoolique à chaud saponifie le groupe ester, mais ne permet pas d'ioniser le Cl. Pour doser celui-ci il était nécessaire de faire la combustion; c'est la semimicrométhode de Dennstedt que nous avons employée.

Trouvé 0/0 C 58,0. 0/0 Cl 13,8. Calculé 0/0 C 57,6. 0/0 Cl 14,2.

Pour mettre en évidence la fonction ester nous avons fait l'indice de saponification Subst. 0,2534 KOH N nécessaire. Trouvé $10,6 \text{ cm}^3$. Calculé $10,13 \text{ cm}^3$.

1-phényl-3-méthyl-5-chloropyrazol-4-carboxylate d'éthyle.
P. M. = 264,5.

Préparation. — On fait réagir un excès d'éthanol absolu (2 à 3 molécules) sur le chlorure d'acide précédent. On chauffe au B.-M. tiède pour dissoudre et on chasse l'alcool par distillation. Le produit huileux restant est repris par l'éther, séché sur sulfate de soude sec. On distille l'éther filtré et le produit cristallise. On fait plusieurs cristallisations dans l'alcool absolu et une dernière fois dans le benzène.

Propriétés physiques. — Beaux prismes incolores, à base rectangulaire, vraisemblablement du système quadratique (fig. 3), non hygroscopiques, qui fondent à 68° au tube capillaire. Insolubles dans l'eau. Solubles dans les solvants organiques : les alcools, l'oxyde d'éthyle, le benzène, etc. Comme il est de règle, le P. F. de l'ester éthylique est un peu plus bas que celui de l'ester méthylique.

Propriétés chimiques et analyse. — Les propriétés chimiques sont très analogues à celles de l'ester précédent. L'analyse a été conduite de même et correspond bien à la constitution de l'ester éthylique de l'acide chloré.

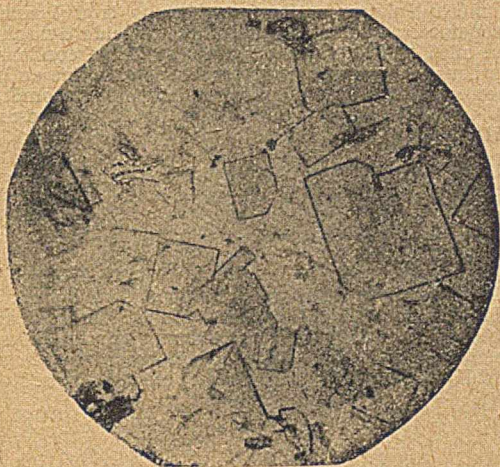


Fig. 3.

Conclusion.

Le passage des pyrazolones aux pyrazols, avec départ de chlorure de méthyle (déméthylation de l'azote en 2) avait déjà été constatée par Michaëlis, en particulier dans une étude faite avec Pasternack (4), sur l'action du pentachlorure et de l'oxychlorure de phosphore. Nous apportons un nouvel exemple dans l'action du pentachlorure sur une pyrazolone de découverte récente.

Mais ce qui semble n'avoir pas été encore signalé c'est l'action analogue du chlorure de thionyle qui, habituellement, ne touche pas les groupes carbonyles.

(1) P. DUQUÉNOIS et HAYRIYE AMAL, *Bull. Soc. Chim.* — (2) HAYRIYE AMAL, *Rev. Fac. Sciences Univ. Istanbul*, 1941, 5, 237. — (3) A. MICHAELIS, VOSS, GREISS, *Ber. chem. Ges.*, 1901, 34, 1303. — (4) A. MICHAELIS, PASTERNAK, *Annalen*, 1902, 320, 1.

N° 79. — Sur un nouveau moyen commode pour préparer l'acide α -naphtoïque; par BUU-HOI et Paul CAGNIANT (24.2.1942).

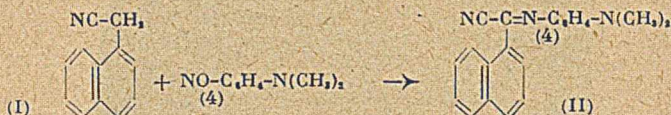
Les auteurs décrivent une nouvelle technique permettant de préparer facilement et à bon compte l'acide α -naphtoïque, substance assez peu accessible jusqu'ici.

L'étude des acides naphtoïques α et β , quelque peu abandonnée pendant de longues années après les travaux d'Ekstrand (1), a été fréquemment reprise ces derniers temps. C'est ainsi, par exemple, que Wahl, Gædkoop et Heberlein (2) ont montré récemment l'intérêt que pourraient éventuellement présenter ces acides comme matières premières pour la synthèse de matières colorantes, en particulier dans le groupe de la pyrazolone. Comme l'ont souligné les savants précités, le fait que les acides naphtoïques n'ont pas exercé beaucoup d'attrait pour les chimistes est dû principalement aux difficultés qu'on rencontre dans la préparation de ces produits.

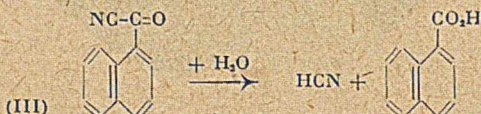
En ce qui concerne plus particulièrement l'acide α -naphtoïque qui nous intéresse seul dans ce travail, la méthode de synthèse qui consiste à traiter le magnésien de l' α -bromonaphtalène par le gaz carbonique est considéré jusqu'ici comme étant la plus satisfaisante (3) : en opérant sur une molécule seulement, on arrive à des rendements de 70 0/0. Mais comme dans toutes les réactions où interviennent les organomagnésiens, c'est un fait bien connu qu'il est difficile de mettre en œuvre des quantités importantes de réactifs sans diminuer en même temps les rendements. On ne peut non plus songer à oxyder l' α -méthylnaphtalène qui est assez peu accessible, et qui, d'ailleurs, est difficilement attaqué par les agents oxydants. Il résulte de toutes ces constatations que l'acide α -naphtoïque doit être moins accessible

que son isomère β , qui, lui, se prépare avec d'excellents rendements en oxydant la méthyl- β -naphtylcétone par l'hypochlorite de soude selon la technique de Fieser, Newman et Holmes (4).

Au cours de notre étude sur la réaction de la paranitrosodiméthylaniline sur les groupements méthyléniques actifs, nous avons trouvé une méthode facile, permettant de préparer en quantités quelconques l'acide α -naphtoïque pur. Nous avons constaté en effet que l' α -naphtylcétone nitrile (I) se condense aussi aisément que le cyanure de benzyle (5) avec la nitrosodiméthylaniline en présence de traces d'alcalis pour donner avec d'excellents rendements l'azométhine (II). Cette azométhine n'est pas autre chose que le *p*-diméthylamino-anile du cyanure d' α -naphtoyle (III):



Le composé (II) s'hydrolyse d'ailleurs facilement sous l'action des acides minéraux dilués en (III). Le composé (III) ainsi obtenu est identique au produit préparé il y a déjà longtemps par Bössneck (6) en faisant agir le chlorure d' α -naphtoyle sur le cyanure mercurique. Comme l'avait déjà reconnu cet auteur, le cyanure d' α -naphtoyle perd HCN quand on le fait bouillir avec de l'eau. Nous avons reconnu



qu'on obtient quantitativement du naphtoate de sodium quand on emploie comme agent de saponification la lessive de soude diluée. Le nitrile (I) s'obtient très facilement en faisant agir KCN sur l' α -chlorométhyl-naphtalène. Notons que dans la préparation de ce dernier corps à partir du naphtalène, du trioxyméthylène et de HCl en milieu acétique, selon la méthode de Darzens et Lévy (7), il est nécessaire d'opérer à température relativement basse ($< 50^\circ$) si on veut éviter la formation de résines transparentes, indistillables.

Notre méthode de préparation de l'acide α -naphtoïque permet ainsi de fabriquer commodément ce corps à partir du naphtalène, sans nécessiter la manipulation des grosses quantités de liquides ou des autoclaves nécessitées par les autres techniques. Elle peut s'étendre d'ailleurs à la préparation d'autres acides et représente ainsi une méthode générale commode de passage d'un carbure aromatique à l'acide correspondant par l'intermédiaire du dérivé chlorométhylé:



Elle peut être toutefois en défaut lorsque l'azométhine obtenue n'est pas hydrolysable (cas de l'azométhine du 2-méthyl-1-naphtylcétone nitrile) (voir l'article suivant).

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Para-nitrosodiméthylaniline.

Notons que, contrairement à une opinion très répandue, même dans des manuels classiques comme celui d'Ullmann (8), la base libre est extrêmement stable et se conserve pendant des mois, même à l'air libre. Un échantillon vieux de 50 ans, et conservé dans un flacon en verre blanc bien bouché, a été trouvé absolument intact. Par contre, le chlorhydrate se résinifie très rapidement.

Azométhine (II): $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_3$.

15 g d' α -naphtylcétone nitrile et 15 g de nitrosodiméthylaniline sont dissous dans 150 cm³ d'alcool concentré: il se produit aussitôt un dégagement considérable de chaleur et un virage de la couleur au brun rouge, en même temps qu'il se sépare une huile brune. Après une nuit de repos, cette huile s'est transformée en un amas d'aiguilles qu'on cristallise deux fois dans l'alcool, où elles sont peu solubles à froid. On obtient ainsi des aiguilles rouge foncé, fondant à 135-140° avec ramollissement et noircissement préalables. L'action prolongée des acides minéraux dilués, même à froid, provoque un dégagement de HCN.

Analyse: N = 14,04 0/0. Calculé pour $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_3$: N = 14,05 0/0.

Hydrolyse de (II).

On chauffe pendant quelques minutes à 70° environ une suspension de l'azométhine dans SO₂H, dilué au 1/20. Au début, tout se dissout, puis bientôt, il se précipite des cristaux jaunes de cyanure d' α -naphtoyle qu'on essore aussitôt après refroidissement. Ce produit brut est suffisamment propre pour le traitement ultérieur. Si on veut l'avoir tout à fait pur, il faut le recrystalliser deux fois dans l'éther. On a alors de longues aiguilles jaunes F. 101°, dégagement d'une odeur très nette de HCN en présence d'une humidité acide.

Saponification de (III).

On chauffe 1/2 heure à reflux le cyanure précédent avec un excès de lessive de soude à 5 0/0. Quand tout est dissous, on laisse refroidir, et on acidule par ClH dilué: l'acide α -naphtoyle se précipite. Après une seule cristallisation dans l'eau bouillante, il fond déjà à 162° (la littérature indique F. 160-161°).

(1) EKSTRAND, *J. prakt. Chem.*, 1888, 38, 139. — (2) A. WAHL, M. L. GÆDKOOP et E. HEBERLEIN, *Bull. Soc. chim.* (5), 1939, 8, 533. — (3) *Organic Syntheses*, 11, p. 80 (New-York). — (4) FIESER, NEWMAN et HOLMES, *J. amer. chem. Soc.*, 1936, 58, 1055. — (5) EHRLICH et SACHS, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1899, 32, 2341. — (6) BÆSSNECK, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1882, 15, 3065. — (7) G. DARZENS et A. LÉVY, *C. R. Acad. Sc.*, 1936, 202, 73. — (8) F. ULLMANN, Travaux pratiques de chimie organique, traduit par Cornubert (Dunod, Paris), p. 188.

École Polytechnique, Paris.
Laboratoire de Chimie organique).

N° 80. — Nouveaux exemples de réactions sensibles à l'empêchement dit « stérique »; par BUU-HOI et Paul CAGNIANT (28.2.42).

Les auteurs montrent sur quelques exemples significatifs que deux réactions: la condensation des arylacétonitriles avec la *p*-nitrosodiméthylaniline d'une part, et d'autre part, l'hydrolyse des azométhines ainsi obtenues au moyen des acides minéraux, sont sensibles à l'empêchement « stérique ».

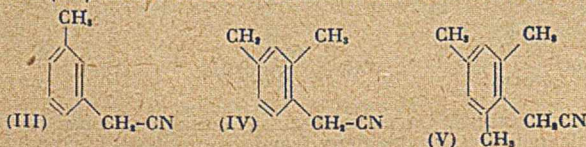
Depuis que les premiers travaux de Kehrman ont introduits en Chimie la notion d'empêchement « stérique », de très nombreux savants se sont occupés de l'étude de cet effet à travers une grande diversité de réactions (1) (estérification, saponification, hydrogénations sélectives, formation des dérivés caractéristiques des cétones, etc...). L'ensemble de ces résultats montre que dans certains cas, la présence de radicaux hydrocarbonés au voisinage d'un groupe fonctionnel peut faire disparaître totalement les propriétés de ce groupe. Dans le présent travail, et comme résultat de recherches systématiques que nous avons entreprises sur la condensation de la *p*-nitroso-diméthylaniline avec les groupements méthylènes actifs, nous montrons que ce genre de réaction dans le cas des arylacétonitriles, peut être complètement aboli s'il existe des substituants convenables au voisinage du groupe — CH₂—. Il ne semble pas à notre connaissance qu'on ait déjà signalé l'existence de pareilles anomalies dans ce domaine de réaction.

On sait depuis Ehrlich et Sachs (2) que le phénylacétonitrile (I) se condense avec la nitroso-diméthylaniline en présence de traces d'alcalis pour donner l'azométhine (II), réaction qui se fait avec une extrême aisance (formation instantanée, dégagement considérable de chaleur, rendements excellents).

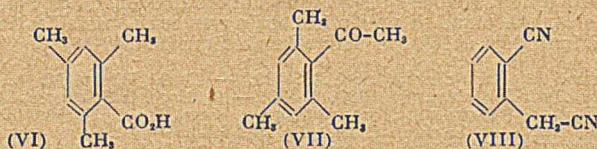


De même, nous avons montré que l' α -naphtylacétonitrile donne lieu à la même réaction, et avec autant de facilité (3). Il nous a alors paru intéressant d'étudier à ce même point de vue quelques phénylacétonitriles et naphtylacétonitriles substitués sur le noyau aromatique par des groupes méthyles, qui, comme on le sait, passent dans de nombreux cas, pour apporter beaucoup d'inertie dans les réactions. Les résultats sont les suivants:

Le 3-méthyl-phénylacétonitrile (III) réagit normalement. Le 2,4-diméthyl-phénylacétonitrile (IV) donne encore facilement une azométhine, mais la vitesse

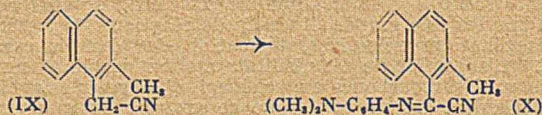


de réaction (grossièrement appréciée d'après la rapidité du virage de couleur du milieu réactionnel) est nettement plus lente. Quant au 2.4.6-triméthyl-phénylacétonitrile (V), il est rigoureusement incapable de fournir la réaction, malgré l'emploi de conditions énergiques (chauffage prolongé). Ce dernier cas est particulièrement démonstratif, en ce sens qu'il se rapproche beaucoup de l'exemple classique signalé par Kehrmann, selon lequel chez les quinones, un radical méthyle en ortho diminue la réactivité du CO voisin vis-à-vis de l'hydroxylamine, deux radicaux en ortho annihilant complètement cette réaction. De même, l'inertie de (V) vis-à-vis de la nitrosodiméthylaniline est remarquablement parallèle à l'exemple non moins classique de Victor Meyer, d'après lequel l'acide mésitylène-carboxylique (VI) est impossible à étherifier directement. Est-il encore besoin de rapprocher le cas de (V) de celui des acétophénones ortho-disubstituées telles que (VII) qui ne peuvent être transformées en oximes ?

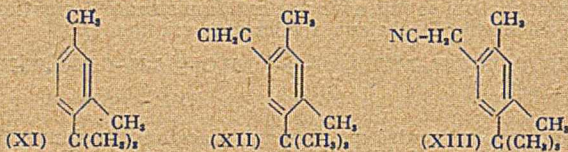


Par ailleurs, il est bien connu que dans les réactions chimiques, l'effet « stérique » produit par la présence d'un substituant peut céder le pas au facteur polaire, si le radical introduit possède un caractère électrique marqué. Conformément aux prévisions, la réaction entre la nitrosodiméthylaniline et le dinitrile homophthalique (VIII) est encore plus facile qu'avec le phénylacétonitrile, le radical -CN à proximité du méthylène actif exaltant la mobilité des hydrogènes de ce groupe.

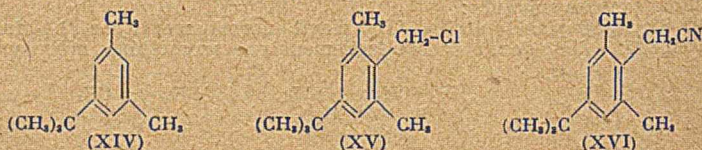
Dans certains cas, l'empêchement « stérique » semble gouverner non seulement la réaction de synthèse des azométhines, mais encore la réaction d'hydrolyse de ces azométhines une fois formées. Ainsi, nous avons constaté que le 2-méthyl-1-naphtylacétonitrile (IX) peut donner assez facilement une azométhine normale (X) avec la nitrosodiméthylaniline, mais que le produit ainsi obtenu a résisté à tous nos efforts pour l'hydrolyser en cyanure de 2-méthyl- α -naphtoyl et *p*-aminodiméthylaniline : les acides minéraux à toutes les dilutions sont restés sans action sur ce produit.



Pour conclure ce travail, indiquons une application intéressante possible des phénomènes que nous avons exposé plus haut, à la détermination de la structure de certaines catégories de combinaisons aromatiques polysubstituées. Exemple : étant donné un tertiobutyl-métaxylène, quelle est sa constitution ? Si notre carbure possède la formule (XI), sa chlorométhylation (selon l'excellente méthode de MM. Vavon, Bolle et Calin (4)) conduirait au dérivé (XII), lequel, traité par KCN, donnerait le nitrile (XIII), qui, n'ayant qu'un seul radical méthyle en ortho,



pourra se combiner à la nitrosodiméthylaniline. Par contre, si notre carbure possède la structure (XIV), sa chlorométhylation conduirait à (XV), qui, condensé avec KCN, donnerait le cyanure (XVI) qui, lui, serait visiblement incapable de



fournir une azométhine. On pourrait ainsi, dans un mélange de (XI) et (XIV), déterminer le pourcentage des deux isomères présents. L'expérience a confirmé

nos prévisions : en effet, à partir du carbure (XIV) (préparé par action du chloruré de tertio-butyle sur le métaxylène en présence d' AlCl_3 dont l'effet directeur en position méta est bien connu), nous avons obtenu un cyanure (XVI) qui est rigoureusement inerte vis-à-vis de la nitrosodiméthylaniline; quant à la synthèse et aux propriétés de (XIII), il en sera parlé dans un mémoire ultérieur.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

1° *Préparation des matières premières.* — Le nitrile (III) a été préparé en faisant agir KCN sur le chlorure de métaxylène, lequel a été obtenu par action du chlore sur le métaxylène. Le nitrile (IV) a été préparé par cyanuration du dérivé chlorométhylé du métaxylène (obtenu par combinaison de l'éther chlorométhylé avec le métaxylène selon Vavon, Bolle et Calin, *loc. cit.*). Le nitrile (V) s'obtient de la même manière à partir du mésitylène, et (XV) à partir du *m*-terbutyl-métaxylène (XIV). Le dinitrile homophtalique est synthétisé à partir du bromure de benzyle *o*-cyané. Enfin, la substance (IX) a déjà été décrite par nous-mêmes récemment (5).

2° Condensation de la nitrosodiméthylaniline.

a) avec (III):

1 g de nitrile et 1 g 5 de nitrosodiméthylaniline sont dissous dans 15 cm³ environ d'alcool à 96°, à une température d'environ 40°. On ajoute alors 1 cm³ de lessive de soude à 10 0/0 : il se produit aussitôt un virage de la couleur de la solution qui passe du vert au rouge, et bientôt, tout se prend en masse. On essore, lave à l'alcool, et cristallise dans ce solvant. On obtient des paillettes feutrées brillantes, de couleur orangée, très solubles dans l'alcool chaud, peu solubles à froid, F. 83°.

Analyse : trouvé 16,20 0/0 N ; calculé pour $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3$: 15,97 0/0 N,

b) avec (IV):

La même technique est employée : la réaction est nettement plus lente, comme le montre le virage de la couleur qui n'est total qu'après quelques minutes. Au bout de quelques heures, on a une prise en masse. Après cristallisation dans l'alcool, on a des aiguilles feutrées de couleur orangée, se ramollissant vers 114° et fondant vers 118°. Le rendement est de 90 0/0.

Analyse : trouvé 15,22 0/0 N ; calculé pour $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3$: 15,16 0/0 N.

c) avec (V):

La réaction n'a pas lieu, non seulement vers 40°, mais même après plusieurs heures de chauffage. On n'isole de la solution que des produits de décomposition de la nitrosodiméthylaniline (*p*-diméthylaminophénol).

d) avec (XVI):

Les résultats sont également négatifs, quelle que soit la durée du chauffage. La description de (XVI) sera faite ultérieurement.

e) avec (VIII):

2 g de nitrile et 2,3 g de nitroso sont dissous dans 25 cm³ d'alcool. Par addition de 1 cm³ de lessive de soude à 10 0/0, on obtient un virage immédiat de la couleur de la solution au rouge (même à température ordinaire) et prise en masse. On essore les cristaux formés, les lave à l'alcool où ils sont très peu solubles, et les recristallise dans ce solvant. On a des aiguilles feutrées rouge orangé foncé, solubles dans SO_2H_2 en rouge. F. 163°; rendement théorique.

Analyse : trouvé 20,74 0/0 N ; calculé pour $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3$: 20,43 0/0 N.

Nous avons essayé de préparer le cyanure de benzyle orthocyané, actuellement encore inconnu, et qui n'est autre chose que le dinitrile phtalonique. Mais l'expérience montre que l'azométhane se dissout bien dans l'acide sulfurique dilué, à chaud, mais qu'on ne peut ensuite extraire de la solution que de l'acide phtalique, caractérisé par son point de fusion (230°) et l'épreuve de la fluorescéine. Le dinitrile phtalonique semble donc ne pouvoir exister en présence des acides minéraux étendus.

f) avec (IX):

On dissout dans l'alcool des quantités équimoléculaires de nitrile et de nitroso, et on additionne la solution d'une goutte de lessive de soude concentrée. Après

refroidissement, on essore le précipité formé et on le recristallise plusieurs fois dans l'alcool où il est très peu soluble. On obtient de petits cristaux ressemblant à ceux du bichromate de potasse; F. 244°.

Analyse: trouvé 13,62 0/0 N; calculé pour $C_{21}H_{19}N_3$: 13,42 0/0 N.

Cet azométhine, traité par l'acide sulfurique dilué bouillant, a résisté à ce traitement. De même, l'acide chlorhydrique pur le dissout sans l'hydrolyser, contrairement à ce qui se passe dans le cas de l'azométhine de l' α -naphtylacétonitrile. On observe seulement au bout de quelques minutes l'apparition d'un précipité jaune d'un chlorhydrate qui régénère l'azométhine par lavage à l'eau.

(1) VAVON, « Empêchement stérique », dans *Traité de chimie organique*, de Grignard, tome 2. — (2) EHRLICH et SACHS, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1899, 32, 2341. — (3) BUU-HOI et P. CAGNIANT, *Bull. Soc. chim.* — (4) VAVON, BOLLE et CALIN, *Bull. Soc. chim.* (5), 1939, 6, 1032. — (5) BUU-HOI et P. CAGNIANT, *C. R. Acad. Sc.*, 1942, 214, 000.

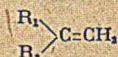
École Polytechnique, Paris.
(Laboratoire de chimie organique).

N° 81. — Sur la préparation de l'éthyl-2-butène-1; par J. COLONGE (7.3.42).

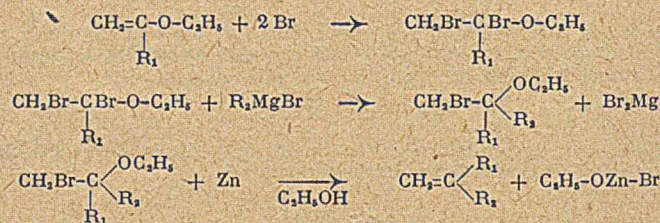
Deux procédés ont été expérimentés pour obtenir le diéthyléthylène asymétrique: la pyrolyse de l'ester acétique de l'éthyl-2 butanol-1 et la distillation de l'éthyl-3 pentanol-3-olique, en présence d'iode comme catalyseur de déshydratation. Seul, le premier procédé a conduit à l'hydrocarbure pur.

Introduction.

Les procédés permettant d'obtenir des hydrocarbures éthyléniques dont la position de la double liaison soit fixée avec certitude, sont assez peu nombreux; ceci est plus spécialement vrai quand il s'agit des dialcoyléthylènes asymétriques:



Pour préparer de tels composés, on ne peut guère citer que les procédés suivants: 1° Action des composés organomagnésiens mixtes sur les éthers-oxydes dibromés, indiquée par Schmitt et Boord (1), méthode laborieuse que l'on peut résumer par les équations suivantes:



Les auteurs précédents ont ainsi préparé le méthyl-2 pentène-1, l'éthyl-2 butène-1 et le diméthyl-2.3 butène-1;

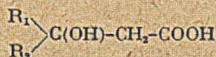
2° Pyrolyse des esters acétiques par extension de la méthode préconisée par Whitmore et Rothrock (2):



3° On pourrait ajouter la décarboxylation des acides α -éthyléniques qui, à notre connaissance, n'a guère été appliquée en série aliphatique qu'à l'acide β -diméthylacrylique:



Nous avons pensé que ce dernier procédé pourrait être combiné à la déshydratation catalytique, si l'on s'adressait aux acides β -alcools du type:



dont les esters sont facilement obtenus à partir des cétones et des halogénoacétates d'éthyle, selon le procédé de Reformatsky.

Le diéthyléthylène asymétrique ou éthyl-2 butène-1 a déjà été obtenu par Kon (3) par pyrolyse de l'acide β -diéthylglutarique, mais ce n'est là qu'un mode de formation, et par Schmitt et Boord (*loc. cit.*).

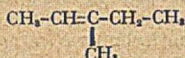
Nous avons, personnellement, emprunté les deux voies suivantes :

1° Pyrolyse de l'acétate de l'éthyl-2 butanol-1 par application du procédé de Whitmore et Rothrock (*loc. cit.*) que Wibaut et Van Pelt (4) ont développé;

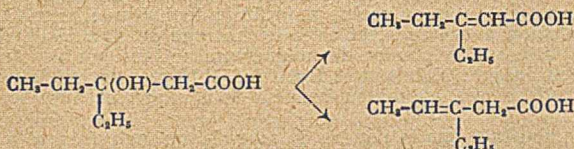
2° Déshydratation et décarboxylation de l'éthyl-3 pentanol-3 oïque.

La première méthode, seule, nous a donné l'hydrocarbure pur cherché; en effet, en ozonolysant les produits obtenus, et en dosant colorimétriquement le formaldéhyde résultant de l'hydrolyse des ozonides, selon les indications de Dœuvre (5), nous avons constaté que l'hydrocarbure préparé à partir de l'ester acétique, contenant 90 0/0 au moins de forme méthylénique, alors que celui obtenu à partir de l'hydroxyacide n'en renfermait que 30 0/0.

Il est probable que ce dernier contient un isomère, le méthyl-3 pentène-2

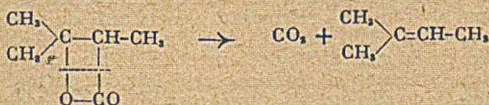


présence confirmée par l'élévation du point d'ébullition, et qui peut s'expliquer de la façon suivante: la déshydratation de l'hydroxyacide, opération qui précède la décarboxylation, doit dans toute se faire avec production d'acides α - et β -éthyléniques :

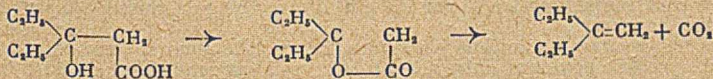


puis il y a décarboxylation avec formation des deux hydrocarbures isomères.

On peut encore admettre que la β -lactone est le corps intermédiaire, car Salkowski (6), en pyrolysant la β -butyrolactone, la diméthyl β -butyrolactone et l'éthyl β -butyrolactone, obtient du propène, du triméthyléthylène et du pentène-2 :



l'hydroxyacide donnerait donc une β -lactone qui se décarboxylerait :



Cette dernière hypothèse est peu probable, car elle n'explique pas la formation d'un alcène autre que l'éthyl-2 butène-1.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Ethyl-2 butanol-1 $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$. — La réduction du diéthylacétate d'éthyle par le sodium et l'alcool a déjà été expérimentée par Sutter (7). On fait tomber en 20 minutes le mélange de 82 g de diéthylacétate d'éthyle et de 400 cm³ d'alcool éthylique à 99°,5, sur 69 g de sodium en gros morceaux; on chauffe ensuite au bain d'huile à 145° pendant 2 heures. La masse réactionnelle froide est traitée par 250 cm³ d'eau; 440 cm³ d'alcool sont ensuite chassés, et le résidu est soumis à un entraînement à la vapeur d'eau. L'éthyl-2 butanol-1 entraîné, est séché et rectifié. On en obtient 37 g bouillant entre 145 et 147°, soit un rendement de 63 0/0 de la théorie. En outre, on récupère dans les eaux-mères 15 g d'acide diéthylacétique. Les constantes de ce composé non encore données sont: $E_{700} = 147^\circ$; $d_4^{20} = 0,835$; $n_D^{20} = 1,4234$ R. M. observé 31,13; calculé 31,43.

Acétate de l'éthyl-2 butanol-1, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$. — Ce composé a déjà été préparé par Fourneau et Matti (8). On chauffe à reflux pendant 3 h. 30 le mélange de 113 g d'alcool précédent, 226 g d'anhydride acétique et 2 gouttes d'acide sulfurique;

après traitement par 800 cm³ d'eau, on décante, on lave avec une solution de carbonate de sodium, et l'on rectifie; on obtient 126 g d'ester bouillant entre 159° et 162° (rendt 80 0/0 de la théorie).

Les constantes non données jusqu'ici sont les suivantes : $E_{100} = 161^{\circ}$; $d_4^{17} = 0,884$; $n_D^{17} = 1,4119$ R. M. observé, 40,52; calculé, 40,80.

Pyrolyse de l'acétate d'éthyl-2-butanol-1. — Les vapeurs de cet ester sont dirigées dans un tube en verre pyrex de 30 mm de diamètre, comportant une longueur de 40 cm remplie de coton de verre, et chauffée dans un four électrique. Un thermomètre en quartz est placé entre ce tube et la paroi du four. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour un débit horaire d'ester de 18 g et pour une température de 510°. Le distillat est formé de deux couches, la couche inférieure contient de l'eau et de l'acide acétique; la couche supérieure est neutralisée, séchée et rectifiée.

A partir de 100 g d'ester, on recueille finalement 31 g d'hydrocarbure bouillant entre 64° et 65°, soit un rendement de 53 0/0 de la théorie.

Ethyl-2-pentène-1, C₆H₁₂. Liquide mobile, d'odeur forte. $E_{70} = 64^{\circ},5-65^{\circ}$; $d_4^{24} \times 0,688$; $n_D^{24} = 1,3948$ R. M. observé, 29,25; calculé, 29,44.

Le dosage du groupement méthylénique montre 90 0/0 de CH₂ terminal. La constitution n'est donc pas douteuse.

Ethyl-3-pentanol-3-oate d'éthyle, C₈H₁₈O₂. — Quand on veut pratiquer la réaction de Reformatsky entre la diéthylcétone et le chloracétate d'éthyle, en présence de zinc, la condensation ne se fait que très lentement (trois mois d'après Reformatsky lui-même); par contre, en présence de magnésium elle est brutale.

Divers auteurs ont plus ou moins modifié la technique: Niewland et Daly (9) opèrent en solution benzénique, et avec le mélange de zinc et de cuivre; Kon et Nargund (10) utilisent la poudre de magnésium activée par des traces d'iode et en solution benzénique; Natelson et Gottfried (11) préconisent le zinc en feuilles, décapé à la toile émeri, en milieu benzéno-toluénique, et avec le bromoacétate d'éthyle.

Nous avons constaté que la poudre de magnésium, activée par le chlorure mercurique, en présence de benzène, permettait de conduire la réaction de Reformatsky, entre la diéthylcétone et le chloracétate d'éthyle, comme une réaction de Grignard.

L'activation du magnésium par le chlorure mercurique, lorsqu'on utilise le chloracétate d'éthyle, semble avoir été préconisée tout d'abord par Hammel (12).

Mode opératoire. — Dans un ballon de 2 litres muni d'un agitateur mécanique, d'une boule à brome et d'un bon réfrigérant ascendant, on place 22 g de poudre de magnésium (tamis 120), 100 cm³ de benzène, 1 g de chlorure mercurique et 20 cm³ d'un mélange de 86 g de diéthylcétone et de 110 g de chloracétate d'éthyle. On chauffe pour faire débiter la réaction; ceci fait, on refroidit extérieurement pour modérer l'ébullition, et l'on fait tomber en 45 minutes environ le reste du mélange réactionnel, additionné de 200 cm³ de benzène, de telle sorte qu'il y ait toujours une vive ébullition. Quand celle-ci s'arrête on chauffe pendant 30 minutes. Après refroidissement, on traite par 200 cm³ d'eau, 250 g de glace et 35 cm³ d'acide sulfurique concentré.

Après les diverses opérations classiques, on rectifie sous 15 mm ce qui donne 110 g de produit bouillant entre 97° et 102°, soit un rendement de 70 0/0 de la théorie, à partir du chloracétate d'éthyle.

Liquide incolore, d'odeur orangée: $E_{100} = 102^{\circ}-103^{\circ}$; $d_4^{17} = 0,971$; $n_D^{17} = 1,4336$

Ethyl-3-pentanol-3-oïque C₈H₁₆O₂. — La saponification de l'ester précédent est aisée; en agitant 174 g d'ester avec 250 cm³ d'eau et 120 cm³ de lessive de soude à 30 0/0 pendant 1 heure 1/2, à la température ordinaire, on obtient une dissolution totale, indice d'une saponification complète.

On acidifie, rassemble l'acide-alcool par l'éther, sèche sur sulfate de sodium et chasse l'éther sous vide. Le résidu est placé dans le vide sulfurique pendant plusieurs jours.

On obtient ainsi 130 g d'une masse cristalline, légèrement colorée en jaune. Les constantes de cet hydroxy-acide sont:

$E_{100} = 148^{\circ}-149^{\circ}$; $F = 38^{\circ}-39^{\circ}$. Ce point de fusion a déjà été indiqué par Schirkow (13).

Décomposition de l'éthyl-3-pentanol-3-oïque. — On place 146 g d'acide précédent et 5 dg d'iode (1) dans un ballon muni d'une colonne Vigreux et d'un bon réfrigérant descendant. On distille lentement, il ne passe d'abord que de l'eau, le thermomètre oscillant entre 97° et 100°; puis le départ de gaz carbonique se produit et la distillation de l'hydrocarbure s'effectue entre 65° et 80°. Il reste dans le ballon 15 g de produit indistillable.

(1) Nous utilisons donc une méthode de déshydratation catalytique des composés alcooliques simples ou complexes, indiquée par Hibbert (14).

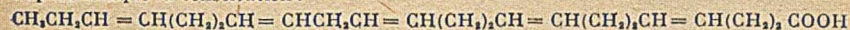
Le distillat traité convenablement donne 40 g d'hydrocarbure bouillant entre 66° et 68°, soit un rendement de 48 0/0 de la théorie. Le produit ainsi préparé a les constantes suivantes : $E_{7,13} = 66^{\circ}$ -68°; $d_4^{20} = 0,692$; $n_D^{20} = 1,3973$. R. M. observé, 29,25; calculé, 29,44.

Par ozonolyse on ne trouve que 30 0/0 de groupement méthylène terminal.

(1) SCHMITT et BOORD, *J. Amer. Ch. Soc.*, 1931, 53, 2427. — (2) WHITMORE et ROTHROCK, *J. Amer. Ch. Soc.*, 1933, 55, 1106. — (3) KON, *Chem. Soc.*, 1921, 119, 821. — (4) WILBAUT et VAN PELT, *Rec. trav. Ch. P. B.*, 1938, 57, 1055. — (5) DEUVRE, *Bull. Soc. Chim.*, 1936, 3, 612. — (6) SALKOWSKI, *J. prakt. Chem.*, 1923, 106, 264. — (7) SUTTER, *Helv. Chim. Acta*, 1938, 21, 1269. — (8) FOURNEAU et MATTI, *Journ. Pharm. Chim.*, 1931, 14, 513. — (9) NIEWLAND et DALY, *J. Amer. Ch. Soc.*, 1931, 53, 1842. — (10) KON et NAR-GUND, *Chem. Soc.*, 1932, 2451. — (11) NATELSON et GOTTFRIED, *J. Amer. Ch. Soc.*, 1939, 61, 970. — (12) HAMMEL, *Bull. Soc. Chim.*, 1921, 29, 394. — (13) SCHIROKOW, *J. prakt. Chem.*, 1881, 23, 201. — (14) HIBBERT, *J. Amer. Ch. Soc.*, 1915, 37, 1755.

N° 82. — Sur les acides gras polyéthyléniques de l'huile de foie « Carcharodon-Carcharias »; par Pierre BAUDART (2.4.42).

Le clupanodonte de méthyle soumis à une oxydation permanganique a révélé dans sa molécule la présence des groupements $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH} =$, $= \text{CHCH}_2\text{CH} =$, $= \text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{CH} =$ (3 groupes) et $\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$. Par oxydation de deux produits, l'un constitué par du clupanodonte de méthyle hydrogéné aux 2/5, l'autre par le même corps hydrogéné aux 4/5, les groupements $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH} =$, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH} =$, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{11}\text{CH} =$ et $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH} =$ ont pu être mis en évidence de façon certaine, ce qui indiquerait pour la molécule d'acide clupanodonique la constitution :



I. Séparation de l'acide clupanodonique $\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{O}_2$.

Dans un précédent travail sur la composition des acides gras insolubles de l'huile de foie de « Carcharodon Carcharias » nous avons montré que ces acides contenaient 2,2 0/0 d'acide clupanodonique. Ici, nous avons procédé à son isolement, à l'état à peu près pur, en vue d'une étude ultérieure de sa constitution chimique.

Jusqu'à présent, l'acide clupanodonique étudié par différents auteurs était extrait de l'huile de sardines du Japon, qui constitue sa source la plus abondante. Il nous a paru intéressant de savoir si l'acide extrait des huiles de foies de séliaciens, en l'occurrence, le « Carcharodon Carcharias » avait une constitution chimique analogue.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

4 k d'acides gras insolubles d'huile de foie de « Carcharodon Carcharias » en 8 fractions de 500 g, ont été dissous dans 4 fois leur poids de méthanol à 85 0/0 et maintenus 48 heures environ entre 0° et 5°, abandonnant ainsi la majeure partie de leurs acides concrets.

Après filtration, le méthanol du filtrat a été chassé par distillation. L'ensemble des acides fluides ainsi obtenus (3.350 g) avait un indice de neutralisation de 189,7 et un indice d'iode (+) de 148,5. Ces acides, en 8 fractions également, ont été traités par la méthode de Toyama et Tsuchiya de précipitation des savons de sodium dans l'acétone (1) afin d'isoler les acides gras fortement insaturés. Les savons solubles dans l'acétone ont ainsi fourni au total 350 g d'acides ayant un indice de neutralisation de 169,2 et un indice d'iode de 282.

Ces acides, après transformation en esters méthyliques, ont été fractionnés par distillation sous 0,4-0,6 mm Hg.

Fraction	Ebullition sur 0,4-0,6 mm	Poids de la fraction en g	Indice de saponification	Indice d'iode
1	< 188°	112	190,3	161,5
2	188-195°	43	178,5	233,0
3	195-200°	98	166,0	329,0
4	200-212°	57	158,2	371,0
5	> 212°	25	152,1	370,0
Résidu	Différence			

Les fractions 3 et 4 ont été jointes, saponifiées, et les acides gras libérés ont été neutralisés exactement par une solution 2 x N de soude dans l'alcool à 50 0/0. 600 cm³ d'acétone ont alors été ajoutés lentement, en agitant constamment. Le

(1) TOYAMA et TSUCHIYA, *Chem. Unschau*, 1925, 32, 204.

(*) Sauf indications spéciales, les indices d'iode ont été déterminés par la méthode de Wijs.

premier précipité de savons insolubles ainsi formé, a été séparé par filtration. 1.000 cm³ d'acétone, ajoutés au filtrat ont produit un deuxième précipité de savon insolubles.

Acides du premier précipité	52 g	IN = 178,2	IJ = 315
Acides du deuxième précipité	67 g	IN = 169,0	IJ = 376
Acides des savons solubles.....	23 g	IN = 158,	IJ = 397

Les acides gras des savons solubles ont été neutralisés par la même liqueur de soude que précédemment, puis traités par 800 cm³ d'acétone, donnant :

Acides des savons insolubles	13 g	IN = 168,2	IJ = 381
Acides des savons solubles.....	9 g	IN = 146,5	IJ = 410

Les acides gras des savons insolubles, joints à ceux du deuxième précipité de l'avant-dernier fractionnement ont été transformés en esters mathyliques et fractionnés par distillation sous 0,4-0,6 mm.

1 ^{re} fraction < 198°	7,3 g	IS = 165,2	IJ = 332
2 ^e fraction 198-204°	5,3 g	IS = 163,2	IJ = 368
3 ^e fraction 204-208°	9,5 g	IS = 159,0	IJ = 376

Les acides gras extraits de la 2^e fraction après saponification et acidification, ont été neutralisés exactement par une liqueur de soude identique à celle des cas précédents, puis 200 cm³ d'acétone ont été ajoutés, produisant un premier précipité. Le filtrat traité par 2.000 cm³ d'acétone a donné un deuxième précipité qui a également été séparé.

Acides du premier précipité	6,8 g	IN = 170,1	IJ = 380,1
Acides du deuxième précipité	36 g	IN = 162,2	IJ = 383
Acides des savons solubles.....	8 g	IN = 159,5	IJ = 382

Les acides du deuxième précipité ont été transformés en esters méthyliques, et ces derniers fractionnés par distillation sous 0,4-0,6 mm.

1 ^{re} fraction < 197°	4,4 g	IS = 162,8	IJ = 369
2 ^e fraction 197-199°	2,4 g	IS = 162,5	IJ = 369
3 ^e fraction 199-203°	3,5 g	IS = 162,0	IJ = 367

La 2^e fraction peut être considérée comme étant du clupanodionate de méthyle pur (valeurs théoriques : indice de saponification 162,6, indice d'iode 370). Les autres caractéristiques de cette fraction sont les suivantes :

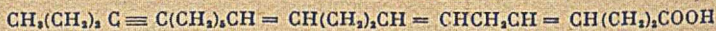
Indice d'iode (Rosenmund Kuhnhen) = 354; $d_4^{15} = 0,923$ $N_D^{15} = 1,4960$. R.M. = 109,0 (calculée pour le clupanodionate de méthyle $C_{22}H_{42}O_2$ = : 107,7). Indice d'iode rhodanométrique : 209. Bromures insolubles dans l'éther (acides gras) 157 0/0. Teneur en brome du bromure insoluble 69,2 0/0 (calculée pour le décabromure : 70,88 0/0).

II. Constitution de l'acide clupanodonique.

Malgré de nombreux travaux, la constitution de l'acide clupanodonique ne peut être énoncée de façon certaine.

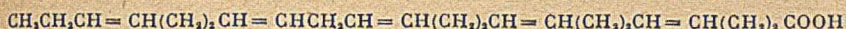
Tsujimoto (1) en 1928 a effectué l'ozonisation du clupanodionate d'amylo, mettant ainsi en évidence la présence des groupements $CH_2CH_2CH =$, $= CHCH_2CH =$, $= CH(CH_2)_2COOH$ et $= CH(CH_2)_2CH =$. Ce dernier, au nombre de trois dans la molécule. Mais, il n'a pu que formuler des hypothèses quant à leurs positions respectives.

Inoue et Sahashi (2) reprenant la question, en opérant cette fois par oxydation permanganique, ont admis la formation d'acides butyrique, pimélique, malonique et succinique (2 molécules). Afin de savoir dans quel ordre ces constituants se rapportent à la molécule d'acide clupanodonique primitive, se basant sur le fait que l'hydrogène se fixe de préférence sur les doubles liaisons éloignées du groupement carboxyle, ils effectuent une hydrogénation partielle, puis séparent les différents polybromures formés, les débroment. Par oxydation des produits ayant fourni, un hexabromure, un tétrabromure, un dibromure, ils obtiennent respectivement des acides undécanoïque, pentadécanoïque et stéarique, ce qui suggère la formule suivante possédant une liaison acétylénique :



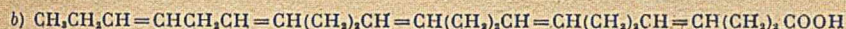
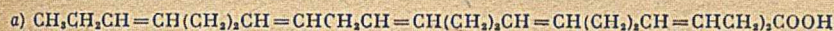
Plus récemment, Toyama et Tsuchiya (3) par ozonisation du clupanodionate d'amylo, retrouvent les mêmes constituants que Tsujimoto. Afin d'en déterminer les positions, ils ozonisent les dérivés partiellement bromés, ayant montré par des travaux antérieurs (4) que le brome se fixe sélectivement aux doubles liaisons

les plus éloignées du groupe carboxyle. Ils établissent ainsi la formule à 5 doubles liaisons :



Plus tard (5) par oxydation permanganique du clupanodonate de méthyle dans l'acétone ou du clupanodonate de potassium en solution aqueuse, ils retrouvent toujours les mêmes groupements dans la molécule, sans entrevoir la constitution de Inoue et Sahashi.

Plus récemment, Takano (6) hydrogène partiellement du clupanodonate de méthyle jusqu'à ce que les acides gras ne donnent plus de bromures insolubles dans l'éther, puis, il isole la fraction de ces produits partiellement hydrogénés, donnant un tétrarhodanate. Par ozonisation de cette fraction, il met en évidence trois isomères qui conduisent pour la constitution de l'acide clupanodonique primitif aux formules suivantes :



La formule (a) est identique à celle de Toyama et Tsuchiya. Takano suggère que la formule (b) proviendrait d'une migration de la double liaison intéressée, au cours de l'hydrogénation.

Cependant, Inoue et Kato (7), maintiennent la formule déjà énoncée par Inoue et Sahashi, s'appuyant sur différentes considérations propres aux triples liaisons acétyléniques.

Dans le présent travail, nous avons effectué l'oxydation permanganique du clupanodonate de méthyle, puis de différents produits partiellement hydrogénés, bruts en écartant systématiquement toute réaction susceptible d'amener des isomérisations (débromuration par exemple). Il est à remarquer que Inoue et Sahashi ainsi que Takano ont opéré sur des produits issus de débromurations.

Pour des raisons identiques, les hydrogénations ont été effectuées à la température normale, alors que Takano opérait à 180°-200°.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

A. — Oxydation du clupanodonate de méthyle.

5 g de clupanodonate de méthyle précédemment préparé ont été dissous dans 100 cm³ d'acétone, et oxydés de la manière suivante par 75 g au total de permanganate de potassium finement pulvérisé : 10 g environ de permanganate ont été ajoutés à la solution acétonique froide, pendant 2 heures, en agitant constamment. Puis, lorsque tout dégagement de chaleur eut cessé, le ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux a été chauffé au bain-marie, et son contenu maintenu à une ébullition douce : 30 g de permanganate ont alors été ajoutés par petites portions, en l'espace de 3 heures, puis l'ébullition a été maintenue 5 heures. Après repos de 12 heures environ, l'ébullition a été reprise, et le permanganate restant ajouté en 5 heures ; l'ébullition a été maintenue 5 heures encore.

Après avoir chassé l'acétone par distillation, le contenu du ballon a été repris par 250 cm³ d'eau, puis traité par un courant d'anhydride sulfureux jusqu'à décoloration et disparition totale des particules solides d'oxydes de manganèse. Une fraction huileuse, surnageante (A) s'est formée et a été séparée par décantation.

La solution aqueuse (B) a été extraite une vingtaine de fois, avec chaque fois 100 cm³ d'éther environ.

Solution éthérée (C). — L'éther de cette dernière solution (C) a été chassé par distillation à travers une colonne de Vigreux, jusqu'à obtention d'un résidu de 50 cm³ environ. Ce résidu a été agité avec 5 cm³ d'une solution de permanganate de potasse à 5 0/0, puis le tout filtré sur un filtre imbibé d'éther. Le filtrat, soigneusement séché sur du sulfate de soude anhydre a été concentré à 10 cm³ environ (toujours par distillation à travers un tube de Vigreux). Ce résidu repris par 200 cm³ d'éther de pétrole léger (point d'ébullition < 60°) a abandonné une fraction insoluble (C₁) formée par un solide cristallin et un liquide rougeâtre et épais. La fraction soluble dans l'éther de pétrole a été concentrée jusqu'à 10 cm³ environ par distillation à travers un tube de Vigreux.

Ce résidu, introduit dans un petit ballon à distiller a été fractionné par distillation.

1 ^{re} fraction < 90°	7,2 g	réaction acide
2 ^e fraction 90°-130°	0,6 g	indice de neutralité = 623
3 ^e fraction 130°-150°	0,35 g	indice de neutralité = 771

Au delà de 150°, pratiquement aucun distillat n'a pu être obtenu et le résidu, un liquide brun foncé et épais, paraissait formé par des produits imparfaitement oxydés.

La solution de la 2^e fraction (après qu'elle eut servi à déterminer son indice de neutralisation) a été concentrée à 20 cm³ environ, filtrée et traitée par 1,5 g de bromure de *p*-bromophénacyle, pendant 1 heure, sous réfrigérant à reflux. La solution reprise par une grande quantité d'eau, puis filtrée, a fourni des cristaux qui après plusieurs cristallisations dans l'alcool à 70 0/0 avaient un point de fusion de 84°-84,5. Par mélange avec des cristaux d'acétate de *p*-bromophénacyle pur le point de fusion ne subissait aucune dépression. La fraction (2) paraît donc constituée par de l'acide acétique, souillé par une assez grande quantité d'éther de pétrole. On peut admettre que cet acide provient de la décomposition de l'acide malonique suivant la réaction :



l'acide malonique, intermédiairement formé, provenant du groupement $=\text{CHCH}_2\text{CH} =$

La fraction (3) paraît contenir une forte proportion d'acide propionique (indice de neutralisation : 757). Cette fraction traitée comme (2) par 1,1 g de bromure de *p*-bromophénacyle, a fourni des cristaux fondant à 62°-63° et ne donnant aucun abaissement du point de fusion, par mélange avec un échantillon de propionate de *p*-bromophénacyle pur. On a donc l'indication de la présence du groupement $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH} =$

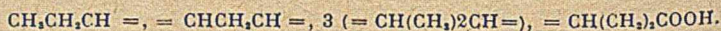
Fraction insoluble dans l'eau (A). — Cette fraction a été dissoute dans 50 cm³ d'éther et agitée avec 20 cm³ de solution de potasse à 10 0/0; la solution aqueuse a été acidifiée et extraite de l'éther. On a ainsi abandonné dans la première solution étherée des substances neutres formées au cours de l'oxydation. L'éther de la deuxième solution étherée, chassé par distillation a abandonné un résidu ayant : poids 0,5 g, indice de neutralisation 417, indice de saponification 830 (calculé pour le succinate acide de méthyle : IN = 424, IS = 850). La solution ayant servi à la prise de l'indice de saponification a été concentrée à 5 cm³ environ, acidifiée à l'acide chlorhydrique, évaporée à sec et extraite avec 25 cm³ d'acétate d'éthyle bouillant. Cette dernière solution, par concentration et refroidissement a donné des cristaux fondant à 178°-179° (acide succinique : 182°-183°). On a donc la présence du groupement $=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$.

Solution aqueuse (B). — Cette solution a été traitée jusqu'à alcalinité par une solution de potasse à 10 0/0, les précipités d'hydrates de manganèse ont été éliminés par filtration. Le filtrat, concentré jusqu'à commencement de cristallisation, a été traité par 500 cm³ d'alcool à 95 0/0. La majeure partie des sels minéraux de potassium ainsi rendue insoluble a été séparée par filtration. Le filtrat a été évaporé à sec, puis le résidu extrait 3 fois avec chaque fois 200 cm³ d'alcool à 95 0/0 bouillant. La solution alcoolique, acidifiée à l'acide chlorhydrique a été évaporée à sec par distillation de l'alcool, puis le résidu a été extrait avec 100 cm³ environ d'acétate d'éthyle bouillant. Par cristallisation, cette dernière solution a abandonné des cristaux (1,8 g) fondant à 181°-182° et d'indice de neutralisation 947 (calculé pour l'acide succinique IN = 950, PF = 182-183).

Après concentration complète de la solution mère d'acétate d'éthyle, un liquide épais et noirâtre a été obtenu, constitué sans doute par des produits ayant échappé à une oxydation complète.

Résidu (C₁) insoluble dans l'éther de pétrole. — Ce résidu a été repris et lavé rapidement par de l'éther sulfurique froid, ce dernier entraînant ainsi une grande partie des substances fluides, constituées vraisemblablement par des produits incomplètement oxydés. Les cristaux restants, recristallisés dans l'acétate d'éthyle ont fourni 1,2 g de produit cristallisé ayant un indice de neutralisation de 944 et un point de fusion de 180-181, identifiable avec l'acide succinique.

La quantité d'acide succinique fourni par 5 g de clupanodonate de méthyle serait théoriquement de 5,15 g pour 3 groupements $=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH} =$ et de 3,4 g pour 2 groupements. D'après les quantités d'acide succinique précédemment trouvées (3,0 g) il est logique d'admettre la présence de 3 groupements. On a donc dans la molécule d'acide clupanodonique les radicaux :



B. — *Préparation et oxydation d'un premier produit issu du clupanodonate de méthyle partiellement hydrogéné.*

Le catalyseur utilisé pour les hydrogénations suivantes était du nickel obtenu par réduction du carbonate technique à 300°, pendant 10 heures dans un courant lent d'hydrogène. Schmidt (8) a montré qu'un tel catalyseur possède une excellente activité.

L'appareil à hydrogénation était constitué par un flacon à large col, bouché hermétiquement; le bouchon laissant passer un tube adducteur en relation avec un gazomètre à hydrogène pur et un agitateur muni d'une turbine à larges pales. L'étanchéité à la partie du bouchon traversée par l'agitateur était assurée grâce à un joint à mercure parfaitement centré. La tige de l'agitateur fixée directement sur l'arbre d'un petit moteur électrique par un joint souple permettait une grande vitesse de rotation, de l'ordre de 1.000 tours-minute. Ce dispositif très simple rendait possible à chaque instant la lecture du volume d'hydrogène absorbé.

Préparation d'un dérivé hydrogéné aux 2/5. — 10 g de clupanodonte de méthyle ont été dissous dans 100 cm³ de méthanol absolu, puis 5 g de catalyseur fraîchement réduit ont été ajoutés. L'air contenu dans l'atmosphère du ballon ayant été remplacé par de l'hydrogène, l'agitation a été mise en train et poursuivie jusqu'à absorption de 11.300 d'hydrogène, ce qui correspond à une hydrogénation des 2/5 de la saturation totale (durée 6 heures 30 environ). Après filtration et élimination du méthanol par distillation, le produit obtenu avait un indice d'iode de 221.

Ce produit a été dissous dans 150 cm³ d'acétone et oxydé par 90 g de permanganate de potassium; le processus de l'oxydation étant exactement semblable à celui du cas précédent.

L'acétone a été chassée par distillation, 300 cm³ d'eau ajoutés au résidu, et cette dernière solution traitée par un courant d'anhydride sulfureux jusqu'à décoloration totale.

La solution a été extraite une vingtaine de fois avec chaque fois 50 cm³ environ d'éther sulfurique. Ont ainsi été obtenus une solution aqueuse (A) et une solution étherée (B).

Solution étherée (B). — L'éther de (B) a été chassé par distillation à travers une colonne de Vigreux, jusqu'à ce que le résidu atteigne un volume de 50 cm³ environ. Ce résidu a été agité avec 5 cm³ de permanganate de potasse à 5 0/0, puis filtré sur un filtre imbibé d'éther. Le filtrat a été séché soigneusement sur du sulfate de soude anhydre puis concentré jusqu'à 10 cm³ environ par distillation à travers une tube Vigreux.

Le résidu a été saponifié, puis après acidification à l'acide chlorhydrique, les acides gras ont été extraits en 10 fois, utilisant 500 cm³ d'éther de pétrole léger au total. Ont ainsi été obtenus: une solution aqueuse (C), une solution dans l'éther de pétrole (D), un résidu insoluble dans l'éther de pétrole (E).

Solution dans l'éther de pétrole (D). — L'éther de pétrole a été chassé par distillation à travers une colonne de Vigreux jusqu'à obtention d'un résidu de 10 cm³ environ.

Ce résidu a été introduit dans un petit ballon à distiller et fractionné, donnant :

Fraction 1	< 100°	3,2 g	réaction acide
Fraction 2	100-180°	0,8 g	indice de neutralisation : 818

La distillation a alors été continuée sous une pression réduite de 20 mm de Hg.

Fraction 3	117-122°	1,7 g	indice de neutralisation : 445
Fraction 4	122-128°	0,4 g	indice de neutralisation : 380
Fraction 5	128-136°	1,0 g	indice de neutralisation : 319

Au delà de 150°, pratiquement aucun distillat ne passe et le résidu tend à se décomposer.

Les fractions 1 et 2 paraissent contenir de l'éther de pétrole et des acides acétique et propionique.

La fraction 3 a été exactement neutralisée par une liqueur alcoolique de soude, concentrée à 5 cm³ environ et traitée par un très léger excès de solution de chlorure de baryum. Le précipité de savons de baryum a été séparé par filtration, puis recristallisé dans l'alcool à 95 0/0. Le produit ainsi obtenu, après dessiccation avait une teneur en baryum de 35,5 0/0 (calculé pour l'heptanoate de baryum: Ba 0/0 = 34,7, pour le caproate de baryum: Ba 0/0 = 37,4 0/0). Après trois nouvelles cristallisations dans l'alcool, le produit contenait 35,0 0/0 de baryum.

Les différents précipités et solutions mères précédents, ont été acidifiés et les acides gras extraits à l'éther. Après avoir chassé ce dernier par distillation, le résidu a été exactement neutralisé par une liqueur hydroalcoolique de soude, puis le tout porté à 2 heures à l'ébullition au bain-marie avec une quantité équimoléculaire de bromure de *p*-bromophénacyle. Les cristaux obtenus après plusieurs cristallisations dans l'alcool à 90 0/0 fondaient à 70°,5-71°, sans donner de variation du point de fusion par mélange avec un échantillon pur d'heptanoate de *p*-bromophénacyle. Il apparaît donc clairement que l'on se trouve en présence d'acide heptanoïque, indiquant la présence du groupement CH₂(CH₂)₅CH = dans le produit partiellement hydrogéné. Cependant, si l'on considère la teneur en baryum des savons formés, il se pourrait qu'une très faible quantité d'acide caproïque soit présente, celui-ci indiquant le groupe CH₂(CH₂)₄CH =.

La fraction 5 a été traitée exactement comme la fraction 3. Les savons de baryum

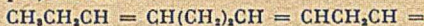
après cristallisation dans l'alcool ont donné une teneur de 28,3 0/0 de baryum (calculé pour le caprate 28,6 0/0 de Ba). L'éther *p*-bromophécacylé préparé comme précédemment fondait à 66° sans abaissement du point de fusion par mélange avec du caprate de *p*-bromophénacyle pur. On a donc la présence du groupement $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH} =$ dans le produit partiellement hydrogéné.

Fraction (E) insoluble dans l'éther de pétrole. — Cette fraction était formée par un solide cristallin et un liquide brun épais. Il a été impossible d'en isoler un produit déterminé. On doit se trouver en présence d'un certain nombre de diacides et de produits incomplètement oxydés.

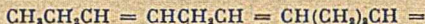
Solution aqueuse (C). — Elle a été évaporée à sec et extraite avec 20 cm³ d'acétate d'éthyle bouillant. Par cristallisation, des cristaux fondant à 181°-182°, identifiables avec l'acide succinique ont été séparés. Ils proviennent du groupement terminal, qui a fourni intermédiairement du succinate acide de méthyle.

Solution aqueuse (A). — Cette solution a été traitée exactement comme la solution aqueuse (B) dans le cas de l'oxydation du clupanodonate de méthyle pur. Les cristaux obtenus de la solution d'acétate d'éthyle (3,6 g) avaient un point de fusion de 179°-180° et un indice de neutralisation de 944, identifiables avec l'acide succinique.

Ainsi, dans ce produit partiellement hydrogéné, ont pu être mis en évidence un certain nombre de groupements $= \text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH} =$, un groupement $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH} =$, un groupement $\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH} =$ avec peut-être un groupement $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}$. Ceci permet, avec les résultats antérieurs de donner à une partie de la molécule d'acide clupanodonique, la forme



avec cependant possibilité d'une certaine autre forme



C. — *Préparation et oxydation d'un deuxième produit issu du clupanodonate de méthyle partiellement hydrogéné.*

Le restant du clupanodonate de méthyle (5,5 g) a été hydrogéné comme précédemment, mais dans 60 cm³ d'alcool méthylique absolu et avec 5 g de catalyseur. L'hydrogénation a été poussée jusqu'aux 4/5, c'est-à-dire jusqu'à absorption de 1 l 44 d'hydrogène environ. Le produit ainsi obtenu avait un indice d'iode de 76 et un point de fusion de 33°-35°.

Ce produit a été dissous dans 50 cm³ d'acétone et le tout porté à une douce ébullition sous réfrigérant à reflux. 20 g de permanganate de potassium finement pulvérisé ont été ajoutés dans le cours de 5 heures, puis l'ébullition maintenue 5 heures encore.

L'acétone a été chassée par distillation, le résidu repris par 100 cm³ d'eau a été traité par un courant d'anhydride sulfureux jusqu'à décoloration.

La solution aqueuse (A) a été extraite avec 100 cm³ d'éther de pétrole, donnant ainsi la solution étherée (B).

Solution dans l'éther de pétrole (B). — L'éther de pétrole a été chassé complètement par distillation, le résidu a été saponifié, acidifié à l'acide chlorhydrique, puis extrait à l'éther de pétrole, donnant la solution étherée (C) et la solution aqueuse (D).

L'éther de pétrole de (C) chassé par distillation a laissé un résidu (3,2 g) ayant un point de fusion de 57°-58°.

Ce résidu a été dissous dans 100 cm³ d'alcool à 95 0/0, puis neutralisé exactement par une solution aqueuse de soude N/2; puis 50 cm³ environ d'acétate de magnésium à 5 0/0 ont été ajoutés. Après refroidissement, le précipité de savons de magnésium a été séparé.

Les acides gras de ce précipité, libérés par acidification ont été extraits à l'éther, puis après avoir chassé l'éther, dissous dans 50 cm³ d'alcool à 95 0/0 bouillant. Cette dernière solution maintenue plusieurs heures à 26°-25° a abandonné des cristaux, qui après plusieurs cristallisations dans l'alcool avaient un point de fusion de 79°-80° (acide béhénique normal PF = 80,3).

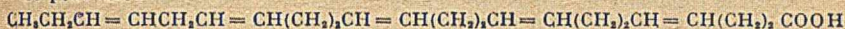
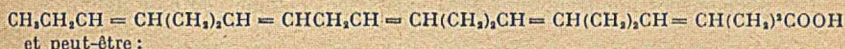
La solution alcoolique débarrassée de l'acide béhénique, a été maintenue plusieurs heures à 5°-10°. Les acides gras précipités ont été séparés, après plusieurs cristallisations dans l'alcool, ils fondaient à 68°-69° et avaient un indice de neutralisation de 195-2 (acide stéarique : IN = 197,3 PF. = 70).

La solution des savons de magnésium, acidifiée puis extraite à l'éther, a fourni des acides gras, qui après plusieurs cristallisations dans le méthanol à 85 0/0 froid, fondaient à 48°-49° et avaient un indice de neutralisation de 238 (acide myristique : IN = 245,5, PF = 53-54).

Solution aqueuse (D). — Ce solution évaporée à sec et extraite par l'acétate d'éthyle bouillant a fourni des cristaux fondant à 180°-181° identifiables avec l'acide succinique.

Solution aqueuse (A). — Cette solution a été traitée exactement comme les solutions aqueuses primitives des cas précédents. La solution dans l'acétate d'éthyle obtenue finalement a fourni des cristaux qu'il a été impossible d'identifier. Il doit s'agir vraisemblablement d'un mélange de divers diacides.

En résumé, dans ce dérivé hydrogéné aux 4/5, on a pu obtenir à côté de l'acide béhénique normal provenant d'une hydrogénation complète de la molécule, des acides myristique et stéarique, indiquant respectivement les groupements $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{12}\text{CH} =$ et $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{18}\text{CH} =$ ce qui, rapproché des différents résultats précédents, permet de donner à la molécule d'acide clupanodonique la forme :



La première formule est identique à celle de Toyama et Tsuchiya et l'autre à l'une de celles de Takano. La seconde serait identique à la deuxième formule de Takano, et sa présence à l'état de traces ne pourrait que renforcer l'hypothèse de ce dernier auteur, suivant laquelle l'hydrogénation produirait un déplacement de l'une des doubles liaisons de l'acide clupanodonique, surtout si l'on tient compte du fait que de telles isomérisations sont dues non pas à l'action de l'hydrogène, mais à la température assez élevée à laquelle sont habituellement effectuées les hydrogénations (9). Précisément, Takano avait hydrogéné son clupanodonate de méthyle à 180°-200°.

(1) TSUJIMORO, *Bull. of the Chem. Soc. of Jap.* 1928, 3, 299. — (2) INOUE et SAHASHI, *Proc. Imp. Acad. Tokyo*, 1932, 8, 371. — (3) TOYAMA et TSUCHIYA, *Bull. of the Chem. Soc. Jap.*, 1935, 10, 441. — (4) *Idem*, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1935, 38, 35. — (5) *Idem*, *Bull. of the Chem. Soc. Jap.*, 1936, 11, 745-751. — (6) TAKANO, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1935, 38, 652 B; 1937, 40, 165 B., *Bull. of the Chem. Soc. Jap.*, 1937, 12, 395. — (7) INOUE et KATO, *Proc. Imp. Acad. Tokyo*, 1934, 10, 463. (8) SCHMIDT, *Zeit. für physik. Chemie*, 1936, 176 (A), 237. — (9) BAUER, *Chem. Umschau*, 1931, 78, 201.

N° 83. — Les arséniures d'aluminium ; par E. MONTIGNIE (19.3.1942).

Il n'est pas possible d'établir un diagramme thermique du système aluminium-arsenic. Le composé AsAl est le seul composé défini existant, il peut être obtenu par union directe des éléments et dans certaines conditions par l'action d'un excès de cyanure de potassium sur l'arséniate d'aluminium.

L'arséniure AsAl a été étudié en particulier par Wöhler (1), Fonzès-Diacon (2), Mansari (3), Natta et Passerini (4), mais l'étude thermique de l'action de l'arsenic sur l'aluminium n'est pas signalée dans la littérature chimique.

Nous avons essayé de combler cette lacune qui nous aurait permis de tracer le diagramme du système en question. Dès les premières recherches que nous avons tentées, nous avons obtenu comme les autres chercheurs le composé AsAl qui a une existence indiscutable en temps que composé défini. Il est nettement cristallisé au microscope, sa densité est 3,598, son volume spécifique : 28,32.

Mais son point de fusion n'a pu être déterminé; dans la littérature nous trouvons : « encore infusible à 1200° », mais dès cette température nous avons constaté une dissociation notable en arsenic et aluminium; As se sublime, par suite le point de fusion ne peut être déterminé.

Les mélanges de compositions variables que nous avons étudiés pour établir la courbe thermique sont tous infusibles et tous se décomposent à température élevée en donnant de l'arsenic et de l'aluminium comme dans le cas précédent. Il n'est donc pas possible d'établir un diagramme thermique de ce système; cependant nous pouvons dire que l'arséniure AsAl existe seul comme composé défini.

a) Par examen au microscope des divers composés obtenus en traitant des mélanges de compositions variables d'arsenic et d'aluminium on constate que pour les composés à teneurs en arsenic inférieures à 73,53 0/0 on a des cristaux de AsAl accompagnés de cristaux d'aluminium pur. Pour les teneurs supérieures à 73,53 0/0 on a AsAl mêlé de cristaux d'arsenic brun, ce qui donne aux poudres une coloration marron plus ou moins accentuée. L'arsenic et l'aluminium ne sont pas miscibles à l'état solide, l'arséniure AsAl n'est miscible à l'état solide ni à l'arsenic ni à l'aluminium.

b) L'action de l'iode en solution sulfocarbonique donne avec tous ces mélanges une décoloration d'autant plus lente qu'on se rapproche de la composition AsAl pour les mélanges de 0 à 73,53 0/0 d'arsenic; ceci est dû à l'action de l'aluminium qui réagit sur l'iode pour former de l'iodure d'aluminium. Pour AsAl pur on observe aucune réaction avec l'iode. La réaction de décoloration se manifeste pour les

teneurs supérieures à 73,53 0/0 d'arsenic jusqu'à As pur, As libre donnant avec l'iode le triiodure AsI_3 .

c) L'arséniure $AsAl$, comme certains auteurs l'ont constaté, peut se décomposer spontanément aux basses températures en libérant de l'arsenic brun; à la température ordinaire, la réaction est très lente, elle est cependant décelable au microscope. Ce qui est vrai pour l'arséniure de composition $AsAl$ ne l'est plus pour les mélanges contenant de 0 à 73,53 0/0 d'arsenic; par contre, les composés contenant plus de 73,53 0/0 d'arsenic se décomposent d'autant plus rapidement en arsenic brun que leur teneur en arsenic est plus élevée.

Ces phénomènes montrent que $AsAl$ existe seul comme composé défini.

Propriétés chimiques de l'arséniure d'aluminium. — L'arséniure est décomposé à l'air humide avec libération d'arsenic AsH_3 . Il décompose l'eau dès la température ordinaire, rapidement à l'ébullition :



C'est un réducteur énergique : le permanganate, les sels ferriques, mercuriques, sont réduits dès la température ordinaire, le bichromate de potassium donne du chromate et du sel de chrome vert. La solution aqueuse de potasse à 30 0/0 donne de l'aluminate de potassium. Il n'agit pas sur le brome et l'iode. La calcination à l'air donne de l'arsenic qui s'unit à l'oxygène pour donner de l'anhydride arsénieux et on obtient un résidu d'alumine.

Nous avons également obtenu l'arséniure d'aluminium en faisant agir des vapeurs d'arsenic sur l'aluminium à 400°. En opérant de cette façon on obtient l'arséniure mêlé d'arsenic brun dans les portions d'aluminium situées à proximité de l'arsenic; on a ensuite l'arséniure gris et de l'aluminium inattaqué. L'examen microscopique montre nettement les cristaux d'arsenic brun au sein de l'arséniure.

En chauffant dans un tube de verre étroit un mélange intime d'arsenic et d'aluminium on observe une réaction très vive avec dégagement abondant de vapeurs brunes d'arsenic.

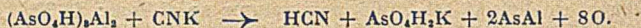
L'action de l'aluminium sur les arséniures de cuivre ou d'étain ne donne aucun résultat.

En chauffant au rouge naissant un mélange d'arsenic et d'alumine avec un excès de cyanure de potassium on obtient un peu d'arséniure mais la réaction se fait beaucoup mieux en faisant agir sur l'arséniure d'aluminium un excès de cyanure de potassium.

L'arséniure acide $(AsO_4H)_2Al_2$ a été préparé par action de l'arséniure disodique sur le sulfate d'aluminium. En fondant au rouge faible pendant une demi-heure dans un creuset couvert avec 3 fois son poids de cyanure de potassium on obtient après lavage à l'eau et séchage rapide un composé gris donnant à l'analyse :

Matière : 0,112. Al_2O_3 : 0,057. Al 0/0 : 26,99. Matière : 0,128. As_2O_3 , Mg_2 : 0,194. As 0/0 : 73,50. Calculé pour $AsAl$ = 101,88. As 0/0 = 73,50. Al 0/0 = 26,47.

On a donc l'arséniure $AsAl$ et la réaction est la suivante :



Le rendement est de 20 0/0.

En chauffant à la température et pendant le temps indiqués on obtient donc un arséniure se rapprochant de la composition $AsAl$ mais si l'on chauffe trop longtemps ou à une température plus élevée, on observe une décomposition partielle avec perte d'arsenic, décomposition due à l'action du milieu alcalin sur l'arséniure.

Conclusion.

L'étude de l'action de l'arsenic sur l'aluminium nous montre que nous n'avons qu'un composé défini qui peut être également obtenu par une voie indirecte, l'action du cyanure de potassium sur l'arséniure d'aluminium.

(1) WOHLER, *Pogg. Ann.*, 1827, 11, 161. — (2) FONZÈS-DIACON, *C. R.*, 1900, 130, 1314. — (3) MANSARI, *J. Chem. Soc.*, 1922, 121, 2272. — (4) NATTA et PASSERINI, *Gaz. chim. Ital.*, 1928, 58, 458.

N° 84. — Déshydratations catalytiques en présence de sulfate de glucinium anhydre. Application de l'effet Raman à l'analyse d'un mélange de dibromobutanes; par Roger PAJEAU (1.5.42).

Le sulfate de glucinium anhydre est un catalyseur exclusif de déshydratation; il ne provoque pas de déshydrogénation. Ses propriétés catalytiques ont été étudiées sur quelques alcools, acides, éthers-sels. Dans la déshydratation des butanols, le mélange de butènes obtenus a été analysé, au moyen de l'effet Raman, après transformation en dérivés bromés.

Parmi les sulfates dont l'activité catalytique est connue, vis-à-vis des alcools, les uns sont uniquement déshydratants, les autres sont à la fois déshydratants et déshydrogénants.

Le sulfate d'aluminium est un excellent catalyseur de déshydratation (P. Sabatier et A. Mailhe) (1) qui donne avec l'éthanol, à 370°, un gaz renfermant 99,5 0/0 d'éthylène (J. B. Senderens) (2). Le sulfate de plomb a une action analogue (J. B. Senderens) (3). Le sulfate de cuivre a été utilisé avec quelques alcools tertiaires (A. Meyer et M. Tuot) (4) et secondaires (M. Tuot) (5). Dans la déshydratation de la glycérine, les sulfates neutres alcalins sont inactifs: le sulfate acide de potassium, les sulfates ferreux et ferriques, ceux d'aluminium, de cuivre, de plomb, de calcium, de zinc, de manganèse, de nickel, de magnésium, l'alun de chrome favorisent plus ou moins la formation d'acroléine: le catalyseur le plus énergique est le sulfate de magnésium (A. Wohl et B. Mylo) (6). Avec les bisulfates alcalins, les alcools aromatiques fournissent des éthers-oxydes (J. B. Senderens) (7) et les alcools hydroaromatiques des carbures (J. B. Senderens) (8), tandis que les alcools aliphatiques saturés donnent soit des éthers-oxydes, soit des carbures ou les deux à la fois, suivant la température à laquelle on opère (J. B. Senderens et J. Aboulenc) (9).

Le sulfate de zinc est un catalyseur mixte déshydratant et déshydrogénant; la réaction de déshydrogénation est prépondérante (G. Brus) (10). Avec le sulfate de calcium, l'éthanol commence seulement à être déshydraté à partir de 370°, mais, tandis que le sel obtenu par un chauffage ménagé du gypse donne, à 420°, 94,4 0/0 d'éthylène, celui qui est préparé par calcination au rouge fournit, à 485°, 28,8 0/0 d'éthylène, le reste étant dans les deux cas de l'hydrogène mélangé à une très petite quantité de méthane (J. B. Senderens) (11). Le sulfate de baryum est un catalyseur médiocre qui, avec l'éthanol, à 460°, donne un faible dégagement d'un gaz constitué par de l'hydrogène et un peu d'éthylène (J. B. Senderens) (2).

Les sulfates ont été plus rarement utilisés à la déshydratation des acides organiques et des éthers-sels. Le sulfate d'aluminium a été essayé sans succès pour l'obtention des cétones (J. B. Senderens) (12). Il produit une décomposition incomplète de l'oxalate d'éthyle à 360° et de l'acétate d'éthyle à 400° (J. B. Senderens) (13).

Nous nous sommes proposé de rechercher l'influence du sulfate de glucinium dans la déshydratation de quelques alcools, acides et éthers-sels. On connaît un sel anhydre et plusieurs sels hydratés: le sulfate tétrahydraté devient anhydre s'il est chauffé à 250°; il n'est décomposé que vers 590° (G. Marchal) (14). Sa chaleur moléculaire d'hydratation est de 17 cal. (C. Matignon et G. Marchal) (15). On pouvait supposer que le sulfate de glucinium anhydre est un catalyseur de déshydratation comme d'ailleurs les sulfates des métaux voisins dans la colonne II du tableau de Mendeleïeff: c'est ce que l'expérience a confirmé.

Les déshydratations en phase gazeuse ont été effectuées de la façon suivante: 8 g de sulfate de glucinium tétrahydraté étaient étalés sur des billes de verre à l'intérieur d'un tube de 2 cm de diamètre interne, chauffé sur 30 cm de longueur. Après déshydratation du sel, des vapeurs du liquide étudié circulaient dans le tube à raison de 18 g par heure. A la sortie, un réfrigérant et un ballon de Wurtz arrêtaient les produits condensables, tandis que les gaz étaient recueillis sur une cuve à eau. L'activité du catalyseur s'affaiblit avec le temps, mais elle est encore appréciable, en général, après une douzaine d'heures de fonctionnement. Il se forme peu à peu dans le tube des matières charbonneuses résultant d'une légère destruction qui accompagne la déshydratation. Le sulfate de glucinium peut être récupéré par dissolution dans l'eau, filtration et évaporation.

MÉTHANOL. — Les vapeurs de méthanol passant sur le sulfate de glucinium anhydre sont déshydratées à partir de 290°. On obtient par heure à 360°, 5 g d'un gaz renfermant 99,6 0/0 de méthoxyméthane que l'on dissout dans un flacon laveur contenant de l'acide sulfurique concentré placé à la suite du ballon de Wurtz. Dans ce dernier se trouvent, outre l'eau et l'alcool en excès, des traces d'aldéhyde ainsi qu'une petite quantité d'éther-oxyde que l'on peut récupérer en ajoutant de l'acide sulfurique ou du chlorure de calcium. Au total, le rendement en méthoxyméthane est de 43 0/0 du rendement théorique.

ETHANOL. — Les déshydratations ont été effectuées dans ce cas en milieu liquide et en phase gazeuse.

Pour comparer l'activité catalytique du sulfate de glucinium avec celle du sulfate d'aluminium, 33 cm³ d'éthanol à 95° G. L. et 66 cm³ d'acide sulfurique à 65° Bé ont été additionnés de masses croissantes de sulfate de glucinium anhydre, puis, chauffés. Avec 15 g, le débit de l'éthylène (160 cm³ par minute) est le même à 157° qu'à 180° sans catalyseur. Ce résultat peut être obtenu en utilisant seulement 5 g de sulfate d'aluminium anhydre, comme l'a indiqué J. B. Senderens (16). En opérant avec 56 cm³ d'alcool et 44 cm³ d'acide, la présence de 15 g de sulfate de glucinium anhydre abaisse d'une quinzaine de degrés la température de formation de l'éthoxyéthane et produit le même effet que 5 g de sulfate d'aluminium, quant au rendement et au débit, à température égale. Le sulfate de glucinium a donc une activité catalytique plus faible que celle du sulfate d'aluminium.

En phase gazeuse, le dégagement d'éthylène provoqué par le sulfate de glucinium sur les vapeurs d'éthanol commence vers 280°. Auparavant il se forme une très petite quantité d'éthoxyéthane. A 380°, le débit gazeux est de 80 cm³ par minute, en moyenne, durant les deux premières heures et de 12 cm³ après 8 heures de fonctionnement. On recueille de l'éthylène à peu près pur.

Parmi les catalyseurs de déshydratation des alcools, l'un des plus actifs est, comme on sait, l'alumine précipitée de l'aluminate de sodium qui décompose l'éthanol dès 240°, mais sa préparation exige des soins minutieux; J. B. Senderens lui préférerait le sulfate d'aluminium qui est un produit plus sûr et presque aussi actif; le silicate d'aluminium, considéré également comme un bon catalyseur, agit à partir de 270° et le phosphate, à partir de 300°. Le sulfate de glucinium a donc une activité moyenne comprise entre celle du silicate et celle du phosphate d'aluminium qui sont au nombre des meilleurs déshydratants signalés par J. B. Senderens parmi les soixante-douze qu'il a essayés (17). Les mêmes comparaisons ont pu être faites avec les alcools qui suivent.

PROPANOL-1. — La déshydratation du propanol-1 commence vers 275°. D'après J. B. Senderens (18) elle a lieu dès 238° avec l'alumine précipitée, 250° avec le sulfate d'aluminium, 260° avec le silicate, 300° avec le phosphate. En présence de sulfate de glucinium, le débit gazeux est de 80 cm³ par minute, après deux heures de fonctionnement à 380°. On recueille un gaz à peu près complètement absorbé par le brome et l'acide sulfurique concentré: c'est du propène. Endothermique et possédant une chaleur de combustion relativement élevée, cet hydrocarbure exige pour son analyse eudiométrique des précautions particulières.

PROPANOL-2. — Le propanol-2, alcool secondaire, se déshydrate plus facilement. Il fournit du propène vers 240°; le débit est aussi abondant à 310° qu'avec son isomère à 380°.

BUTANOLS. — La déshydratation des butanols a été effectuée à 380°, sauf celle du méthyl-2-propanol-2 qui a eu lieu à 350°. Elle a fourni, en général, un mélange de butènes qui ont été transformés en dibromobutanes par leur passage dans du brome refroidi. La fixation du brome par les butènes peut donner les isomères suivants:

Le dibromo-1.2-butane CH₃Br-CHBr-CH₂-CH₃.

Les dibromo-2.3-butanes CH₃-CHBr-CHBr-CH₃, (deux isomères optiquement actifs, un racémique et un inactif indédoublable).

Le dibromo-1.2-méthyl-2-propane CH₃Br-CBr-(CH₃)₂.

Bien que ces dérivés soient plus faciles à manipuler que les carbures éthyléniques correspondants qui sont gazeux, leur séparation présente quelques difficultés surtout si l'on ne dispose pas d'une importante quantité de liquide. M. Léplinge (19) qui en a séparé quelques-uns a dû rectifier plusieurs kilogrammes de produit. L'étude du spectre Raman du mélange d'isomères nous a permis de déterminer, avec quelques grammes seulement, la nature des dibromobutanes qu'il contenait, mais il a été nécessaire d'obtenir, au préalable, le spectre Raman de chacun de ces dibromobutanes préparés séparément, pour le comparer ensuite à celui du mélange.

Le spectrographe utilisé ouvert à f/8 présentait une dispersion moyenne de 22 Å par mm vers 4500 Å. Chaque spectre nouveau a été réalisé au moyen de deux excitations séparées: 4046 Å ou raie *k* du mercure, avec une solution d'iode et d'aldéhyde salicylique dans du tétrachlorure de carbone et 4358 Å ou raie *e*, avec une solution aqueuse de nitrite de sodium. Les fréquences sont exprimées en cm⁻¹; le chiffre entre parenthèses donne l'intensité; *l* signifie large.

Dibromo-1.2-butane. — Le dibromo-1.2-butane a été préparé par addition de brome au butène-1 qui résultait de l'action du bromo-1-propène-2 sur le bromure de méthyl-magnésium, suivant les indications de H. J. Lucas et R. T. Dillon (20).

Son spectre Raman comprend les fréquences suivantes:

186 (e) (7), 215 (e) (4), 324 (k,e) (2), 351 (k,e) (3), 456 (k,e) (2) 507 (k,e) (2), 535 (k,e) (3), 569 (k,e) (3), 586 (k,e) (2), 644 (k,e) (10), 806 (k,e) (7), 909 (k,e) (2), 922 (k,e) (2), 989 (k,e) (2), 1023 (k,e) (3), 1068 (k,e) (1), 1115 (k,e) (2), 1126 (k,e) (1), 1156 (k,e) (3), 1204 (k,e) (3), 1232 (k,e) (7), 1282 (k,e) (3), 1437 (k,e) (4), 1465 (k,e) (3), 2851 (k) (1), 2884 (k) (3), 2935 (k) (6), 1, 2973 (k,e) (8), 1, 3001 (k) (2), 3032 (k) (3).

Dibromo-2.3-butane. — La bromuration du bromo-1-butane, en présence de chlorure d'aluminium, a fourni le dibromo-2.3-butane, contrairement à ce que l'on serait tenté de prévoir; cependant V. Meyer et F. Müller (21) ont signalé qu'il peut être obtenu si l'on traite par le brome soit le bromo-1-butane, soit le bromo-2-butane, en utilisant le fer comme catalyseur.

Le spectre Raman suivant correspond vraisemblablement à diverses formes du dibromo-2.3-butane. Il est comparable à celui qui a déjà été indiqué par K. W. F. Kohlrausch et Gr. Prince Ypsilanti (22):

89 (k,e) (1), 131 (k,e) (1), 187 (e) (8), 294 (k,e) (7), 345 (k,e) (1), 395 (k,e) (3), 431 (k,e) (1), 487 (k) (2), 510 (k,e) (3), 549 (k,e) (4), 637 (k,e) (10), 674 (k,e) (2), 797 (k,e) (8), 864 (k,e) (1), 983 (k,e) (2), 1092 (k,e) (2), 1101 (k,e) (5), 1148 (k,e) (1), 1201 (k,e) (1), 1226 (k,e) (2), 1235 (k,e) (3), 1264 (k,e) (2), 1385 (k,e) (2), 1432 (k,e) (4), 1456 (k,e) (3), 2862 (k) (6), 2898 (k) (3), 2920 (k) (5), 2937 (k) (6), 2973 (k) (8), 2994 (k) (4), 3029 (k) (2).

Dibromo-1.2-méthyl-2-propane. — Ce dérivé a été préparé par bromation, en présence de chlorure d'aluminium, du bromo-1-méthyl-2-propane (A. Mouneyrat) (23). Il se forme d'ailleurs quand, pour obtenir cet éther, on fait agir le brome sur un mélange de naphthalène et de méthyl-2-propanol-1 (M. F. Taboury) (24).

Nous avons constaté dans les deux cas l'identité des spectres Raman:

185 (e) (8), 235 (e) (1), 276 (k,e) (1), 300 (k,e) (5), 360 (e) (3), 442 (k,e) (2), 463 (k,e) (4), 504 (k,e) (3), 539 (k,e) (1), 574 (k,e) (1), 602 (k,e) (2), 629 (k,e) (10), 795 (k,e) (1), 824 (k,e) (4), 840 (k,e) (6), 960 (k,e) (1), 1001 (k,e) (3), 1154 (k,e) (5), 1214 (k,e) (7), 1382 (k,e) (2), 1447 (k,e) (5), 2865 (k) (1), 2937 (k,e) (6), 2983 (k,e) (5), 1.

BUTANOL-1. — Dans la déshydratation du butanol-1 le dégagement gazeux qui commence vers 275° est de 80 cm³ à 380°, dans la 1^{re} heure; au bout de douze heures il n'est plus que de 25 cm³. Ce gaz qui est absorbé par le brome et l'acide sulfurique concentré ne l'est pas par l'acide sulfurique étendu de la moitié de son volume d'eau, ce qui indique qu'il ne renferme pas de méthyl-2-propène. Le liquide obtenu après fixation du brome commence à distiller à 156°, température supérieure au point d'ébullition du dibromo-1.2-méthyl-2-propane (149°). En outre, le spectre Raman ne révèle pas la présence de ce dérivé, mais on y trouve les raies du dibromo-1.2-butane et celles des dibromo-2.3-butanés; ces dernières prédominent.

BUTANOL-2. — Le gaz qui résulte de la déshydratation du butanol-2 se dégage à 380° avec un débit de 75 cm³ par minute au bout de 8 heures. Il possède des propriétés analogues au gaz précédent vis-à-vis du brome et de l'acide sulfurique. Les dibromobutanés préparés avec lui distillent aux températures d'ébullition des dibromo-1.2-butane et dibromo-2.3-butanés. Les spectres Raman des différentes fractions présentent les raies des dibromo-2.3-butanés; dans les queues de distillation seulement apparaissent en outre les raies du dibromo-1.2-butane qui s'y trouve d'ailleurs en plus faible proportion.

MÉTHYL-2-PROPANOL-1. — La présence de méthyl-2-propène dans le gaz recueilli est mise en évidence au moyen d'acide sulfurique étendu de la moitié de son volume d'eau qui en absorbe environ 75 0/0. Le liquide obtenu après fixation du brome commence à distiller vers 149°, point d'ébullition du méthyl-2-dibromo-1.2-propane, puis la température s'élève peu à peu. Ce dérivé prédomine ainsi que le confirme le spectre Raman mais on trouve également les raies des dibromo-2.3-butanés.

MÉTHYL-2-PROPANOL-2. — Les vapeurs de cet alcool tertiaire passant sur du sulfate de glucinium anhydre sont déshydratées dès la température de 140°. Il paraît ne se former que du méthyl-2-propène. Le spectre Raman du liquide obtenu après addition de brome ne présente que les raies du méthyl-2-dibromo-1.2-propane.

Les résultats indiqués par différents auteurs qui ont étudié la déshydratation des butanols varient suivant la nature du catalyseur et les conditions expérimentales. Avec le butanol-1, le chlorure de zinc donne du butène-1 et du butène-2 (Le Bel et Greene) (25); le phosphate d'aluminium, à 300° du butène-1 et du méthyl-2-propène (J. B. Senderens) (26); l'alumine à 520°, du méthyl-2-propène et du butène-? (V. Ipatief) (27), mais l'auteur pensait que l'alcool utilisé renfermait du méthyl-2-propanol-1; l'alumine ou le sulfate d'aluminium, un gaz qui, après addition de brome, fournit le dibromo-1.2-butane et les dibromo-2.3-butanés racémique et indédoubleable (M. Lépingle) (19). Avec le méthyl-2-propanol-1, l'alumine à 500° donne du méthyl-2-propène-1 pur (V. Ipatief) (27); le phosphate d'aluminium, à 300°, ce même gaz mélangé de butène-1 (J. B. Senderens) (26)

le sulfate de zinc, les trois butènes (G. Brus) (10). Selon A. Gillet (28), la déshydratation du butanol-1 au moyen de certains catalyseurs tels que l'alumine, les phosphates d'aluminium ou de chrome fournit du butène-1 à peu près pur, tandis qu'avec des catalyseurs acides, anhydride phosphorique, acides ortho et métaphosphorique, sulfate d'aluminium, il se forme surtout du butène-2 qui résulte d'une transposition de la liaison éthylénique car ce dernier est obtenu si, à la température de formation du butène-2, on fait passer sur du sulfate d'aluminium du butène-1.

PROPANE-TRIOL. — Si l'on chauffe 125 g de propane-triol et 15 g de sulfate de glucinium anhydre entre 100° et 210°, on obtient 50 g d'eau et quelques grammes de propénal. Le sulfate de glucinium favorise la formation de produits de condensation.

En phase gazeuse, à 380°, le catalyseur s'altère rapidement et le rendement en propénal est faible.

CYCLOHEXANOL. — Le cyclohexanol est facilement déshydraté. A 280° on recueille après séparation de l'eau, du cyclohexène avec un rendement presque théorique.

MÉTHANOÏQUE. — On sait que cet acide peut être décomposé soit en oxyde de carbone et eau, soit en gaz carbonique et hydrogène, soit en gaz carbonique, méthanal et eau; dans quelques cas particuliers, il donne du méthanol, du gaz carbonique et de l'eau. Selon la nature du catalyseur, l'une de ces réactions est exclusive ou le plus souvent prédominante.

Tandis que le passage de l'acide dans le tube ne renfermant que des billes de verre ne produit à 290° qu'un dégagement gazeux presque nul, en présence de sulfate de glucinium on recueille à cette température, par minute, 25 cm³ de gaz absorbé, dans la proportion de 99,8 0/0, par le chlorure cuivreux acide; il ne se forme que des traces de méthanal. A 340°, le dégagement d'oxyde de carbone étant de 135 cm³ par minute, le dédoublement est presque intégral, ainsi que le confirme le dosage de l'acide dans le liquide condensé. P. Sabatier et A. Mailhe (29) ont étudié cette déshydratation en présence de métaux divisés et d'oxydes anhydres; mais les volumes gazeux mentionnés sont parfois supérieurs au maximum théorique que peut donner le dédoublement de l'acide s'écoulant suivant le débit indiqué.

ETHANOÏQUE. — Le sulfate de glucinium ne provoque pas la déshydratation de cet acide. A 420°, le dégagement gazeux est insignifiant et l'on retrouve, après condensation, le liquide initial à peu près inaltéré.

PROPANOÏQUE. — A 420°, le résultat est également négatif.

MÉTHANOATE D'ÉTHYLE. — D'après les résultats obtenus dans l'action du sulfate de glucinium sur le méthanoïque d'une part, et l'éthanol d'autre part, on peut admettre que le méthanoate d'éthyle est décomposé en oxyde de carbone et éthanol lequel subit à son tour le dédoublement en éthylène et eau. En effet, à 340°, on recueille par minute 80 cm³ d'un gaz constitué par 52 0/0 d'éthylène, 46 0/0 d'oxyde de carbone et un peu de gaz carbonique.

ETHANOATE D'ÉTHYLE. — Il a été indiqué précédemment que le sulfate de glucinium a une activité négligeable vis-à-vis de l'éthanoïque alors qu'il déshydrate l'éthanol. Aussi, en faisant passer des vapeurs d'éthanoate d'éthyle sur du sulfate de glucinium on recueille essentiellement les produits du dédoublement de l'éthanol. Le dégagement gazeux est faible. A 420°, il est de 12 cm³ par minute : c'est de l'éthylène, dans la proportion de 96 0/0 : le résidu renferme du gaz carbonique et de l'oxyde de carbone.

PROPANOATE D'ÉTHYLE. — Pour la même raison, le gaz obtenu (10 cm³ par minute) est constitué par 92 0/0 d'éthylène, 5 0/0 de gaz carbonique, 2,5 0/0 d'oxyde de carbone.

Conclusion.

Le sulfate de glucinium est donc un catalyseur d'activité moyenne à peu près analogue à celle du phosphate d'aluminium. Il provoque surtout la déshydratation des alcools et celle du méthanoïque. Son action est faible sur les éthers-sels et à peu près nulle sur l'éthanoïque, le propanoïque.

(1) P. SABATIER et A. MAILHE, *Ann. Chim. Phys.*, 1910, 20, 300. — (2) J. B. SENDERENS, *Ann. chim. phys.*, 1912, 25, 491. — (3) J. B. SENDERENS, *Ann. chim.*, 1922, 18, 121 (Re-marque). — (4) A. MEYER et M. TUOT, *C. R. Ac. Sc.*, 1933, 196, 1231. — (5) M. TUOT, *C. R. Ac. Sc.*, 1940, 211, 561. — (6) A. WOHL et B. MYLO, *Ber.*, 1912, 45, 2046. — (7) J. B. SENDERENS, *C. R. Ac. Sc.*, 1929, 188, 1073. — (8) J. B. SENDERENS, *C. R. Ac. Sc.*, 1928, 187, 1102. — (9) J. B. SENDERENS et J. ABOULENC, *C. R. Ac. Sc.*, 1930, 190, 150. — (10) G. BRUS, *Bull. Soc. Chim.*, 1923, 33, 1433. — (11) J. B. SENDERENS, *Ann. Chim. Phys.*, 1912, 25, 514. — (12) J. B. SENDERENS, *Bull. Soc. Chim.*, 1909, 5, 482. — (13) J. B. SENDERENS, *Bull. Soc. Chim.*, 1908, 3, 827. — (14) G. MARCHAL, *J. Chim. Phys.*, 1925,

22, 502. — (15) C. MATIGNON et G. MARCHAL, *Bull. Soc. Chim.*, 1926, 39, 176. — (16) J. SENDERENS, *C. R. Ac. Sc.*, 1910, 151, 392. — (17) J. SENDERENS, *Bull. Soc. Chim.*, 1908, 3, 823. — (18) J. SENDERENS, *Ann. Chim. Phys.*, 1912, 25, 494. — (19) M. LÉPINGLE, *Bull. Soc. Chim.*, 1926, 39, 743. — (20) H. J. LUCAS et R. T. DILLON, *J. Am. Chem. Soc.*, 1928, 50, 1460. — (21) V. MEYER et F. MÜLLER, *J. prakt. Chem.* (2), 48, 181. — (22) K.W.F. KOHLRAUSCH et G. PRINCE YPSILANTI, *Z. physik. Chem. B*, 1936, 32, 407. — (23) A. MOUNEYRAT, *Bull. Soc. Chim.*, 1899, 21, 813. — (24) M. F. TABOURY, *Bull. Soc. Chim.*, 1911, 9, 125. — (25) LE BEL et GREENE, *C. R. Ac. Sc.*, 1879, 89, 413. — (26) J. B. SENDERENS, *Ann. Chim. Phys.*, 1912, 25, 497. — (27) V. IPATIEF, *J. Soc. phys. chim. R.*, 1903, 35, 577. — (28) A. GILLET, *Bull. Soc. Chim. Belgique*, 1920, 29, 192. — (29) P. SABATIER et A. MAILHE, *C. R. Ac. Sc.*, 1911, 152, 1212.

Laboratoire de Chimie minérale.
Faculté des Sciences de Poitiers.

**N° 85. — Sur l'hydrogénation catalytique du cyanure de benzyle.
Réponse à un mémoire de MM. FLUCHAIRE et CHAMBRET ;
par M. Marcel PATY (15.542).**

L'auteur, étudiant de façon approfondie la préparation de la β -phényléthylamine par hydrogénation catalytique du cyanure de benzyle, confirme et précise les résultats qu'il avait publiés en 1938, et que MM. Fluchaire et Chambret ont contestés dans un mémoire paru récemment au *Bulletin*. Il montre que ce désaccord n'est qu'apparent et est dû au fait que ces auteurs ont oublié de tenir compte de la fragilité de la molécule de cette amine primaire vis-à-vis de la chaleur.

Dans un mémoire paru récemment au *Bulletin de la Société Chimique de France* (*Bull. Soc. Chim.* (5), 1942, 8, 189), MM. Fluchaire et Chambret ont mis en doute les résultats que j'avais obtenus dans l'hydrogénation de l'acétonitrile et, plus spécialement, du cyanure de benzyle, en présence de nickel de Raney à la température ordinaire et sous la pression atmosphérique (*Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5, 1276 et 1940, 7, 55). Ces résultats ont été cités par différents auteurs, et figurent également au chapitre IV de ma thèse de doctorat ès Sciences Physiques (Thèse Paris, 1940, p. 63) : ils se rapportent à des recherches effectuées en 1938. Comme à cette époque je m'étais surtout préoccupé de voir si le nickel de Raney me permettait d'hydrogéner dans de bonnes conditions un nitrile particulier, le bromo-5 méthoxy-2 phényl-acétonitrile, je n'avais pas poussé à fond l'étude de l'hydrogénation du cyanure de benzyle; me contentant de signaler que les conditions dans lesquelles j'avais opéré donnaient d'excellents résultats.

Devant la divergence apparente entre mes résultats et ceux de MM. Fluchaire et Chambret, j'ai considéré que je devais, et pour moi, et pour les auteurs qui se sont fiés à mes dires, reprendre cette question afin de déterminer les raisons de ce désaccord.

Mode opératoire.

Le mode opératoire que j'avais employé en 1938, et que j'ai utilisé de nouveau, est encore plus simple que celui adopté par mes contradicteurs :

Dans un ballon de 1/2 litre, on introduit 1/20 de molécule de nitrile dissous dans 250 cm³ d'alcool à 95°, et on ajoute la quantité convenable de nickel de Raney. Le ballon est relié à un gazomètre à hydrogène, et placé sur un agitateur à secousses.

L'absorption s'arrête dans tous les cas à un volume sensiblement égal au volume théorique, soit 2.240 cm³; parfois, le volume absorbé est légèrement inférieur à cette valeur, mais jamais supérieur.

Étant donné la dilution réalisée, la température reste pratiquement constante pendant toute l'opération, et il n'est nullement besoin d'utiliser un dispositif de réfrigération.

La réaction étant terminée, la solution est filtrée, de façon à séparer le catalyseur. On peut ensuite soit chercher à isoler l'amine, soit préparer directement le chlorhydrate :

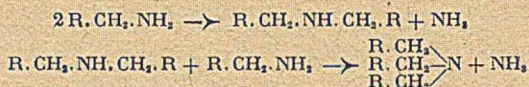
1° Dans le premier cas, il ne faut pas oublier, comme semblent l'avoir fait MM. Fluchaire et Chambret, que les amines sont très facilement entraînaibles à la vapeur d'eau : n'est-ce point d'ailleurs par entraînement à la vapeur que l'on extrait les amines des solutions alcalines, lorsque l'on a recours à l'hydrogénation des nitriles par le sodium et l'alcool absolu ?

Il est donc contre-indiqué de distiller l'alcool des solutions d'amines, ce qui a pour effet de provoquer une perte appréciable en amine, tant primaire que secondaire.

Aussi, la solution filtrée est additionnée d'eau, puis extraite à l'éther; la solution éthérée est séchée sur SO₂Na₂ anhydre; on chasse l'éther. Enfin on distille le produit restant, ou bien on le fait cristalliser (cas d'une amine solide).

Dans le cas de la distillation, MM. Fluchaire et Chambret semblent méconnaître

totallement la fragilité de la molécule de β -phényléthylamine sous l'action d'une élévation de température : il ne faut pas oublier que celle-ci a pour effet de provoquer l'élimination d'une molécule d'ammoniac entre deux molécules de l'amine primaire, et la formation de l'amine secondaire, voir même de l'amine tertiaire :



Cette action de la chaleur est très nette quelque soit la pression sous laquelle on effectue la distillation : il y a apparition d'abondantes fumées blanches dans l'appareil distillatoire dès la température d'ébullition de l'amine (à 200° sous 760 mm; à 85° sous 16 mm); leur production s'arrête presque dès le début de la distillation sous la pression atmosphérique; elle dure au contraire pendant toute l'opération sous pression réduite; et l'amine primaire obtenue alors est mêlée d'une quantité importante de cristaux constitués par de l'amine secondaire, qui a été entraînée ou s'est sublimée, ou bien même par un produit de carbonatation dû au barbotage par la rentrée d'air (la β -phényléthylamine se carbonate très facilement à l'air).

Étant parti de 3,69 g de β -phényléthylamine qui avait été recueillie préalablement à 198°-200°, j'ai obtenu avec une colonne Vigréux de 10 cm :

a) Sous la pression atmosphérique, à 197°-201° : 3,00 g d'amine primaire;

b) Sous 17 mm, à 85°-90° : 2,82 g.

Il y a donc dans le premier cas une perte d'amine primaire de 18,7 0/0, et dans le deuxième cas une perte de 23,6 0/0.

Ceci vérifie bien que l'abaissement de pression vient ajouter son effet à celui de l'élévation de température pour accroître la formation d'amines secondaire et tertiaire.

Il ne faut donc pas distiller sous pression réduite une amine primaire extra-nucléaire.

Et ceci explique pourquoi, ainsi que je l'avais constaté dans le Beilstein, il existe très peu d'amines primaires extra-nucléaires pour lesquelles les points d'ébullition sont indiqués sous pression réduite.

Nous voyons donc qu'il est absolument impossible de déterminer de façon exacte le rendement d'une hydrogénation de nitrile sur l'amine primaire elle-même, celle-ci étant beaucoup trop fragile.

2° Pour obtenir directement le chlorhydrate, il suffit de traiter la solution alcoolique filtrée de l'amine par une solution d'acide chlorhydrique du commerce. On chasse ensuite l'alcool et la majeure partie de l'eau, de préférence en abaissant la pression de façon que l'alcool distille vers 40°-50° : on laisse alors le chlorhydrate cristalliser, et on le purifie par cristallisation dans l'alcool.

C'est sur lui qu'il faut déterminer les rendements, car il est infiniment plus stable que l'amine primaire elle-même. C'est ce que j'ai toujours fait; mais il y a quatre ans, si je l'ai mentionné dans ma thèse (pp. 63 et 64), j'avais négligé de l'indiquer dans les résumés de mes communications, tant je croyais ces faits évidents et connus de tous les chimistes.

Le chlorhydrate n'est-il pas en outre le composé le plus intéressant au point de vue des utilisations ultérieures de l'amine?

Résultats de l'hydrogénation du cyanure de benzyle.

Le nickel de Raney employé avait été fabriqué par les établissements Rhône-Poulenc et livré par eux en 1938.

1° A ce moment-là, j'avais obtenu la marche suivante de l'hydrogénation dans les conditions indiquées ci-dessus :

Temps	Volumes de H ₂ absorbés en cm ³	Vitesse en cm ³ par minute
0	0	—
0 h. 07 1/2	300	40
0 h. 12 1/2	500	40
0 h. 20	800	40
0 h. 25	1.000	40
0 h. 30	1.200	40
0 h. 35 1/2	1.400	36,3
0 h. 42	1.600	30,7
0 h. 52	1.900	30
1 h. 01	2.100	22,2
1 h. 05	2.150	12,5
1 h. 13	2.200	6,2
1 h. 22	2.225	2,8
—	2.240	0

La β -phényléthylamine avait été obtenue à l'état pur sous forme d'un liquide ayant une odeur très caractéristique, $E_b_{760} = 198^{\circ}-202^{\circ}$, $n_D^{20} = 1,5295$, $d_4^{20} = 0,960$.

J'avais également isolé le chlorhydrate qui cristallise de l'alcool absolu en lamelles $F = 217^{\circ}$ (fusion instantanée). La masse obtenue de ce chlorhydrate était de 7,5 g, au lieu de 7,87 g: ce qui correspond à un rendement de 95 0/0, soit pratiquement quantitatif.

2° Cette année, j'ai opéré avec du nickel vieux de quatre ans, et avec du nickel fraîchement préparé par moi-même.

a) J'ai constaté que 10 g de nickel préparé depuis quatre ans ne donnaient qu'une vitesse de l'ordre de 20 cm³ par minute pour l'absorption des 1.600 premiers centimètres cubes, la masse de chlorhydrate primaire n'étant plus que de 3 g (rendement: 38 0/0). L'absorption ne s'arrête pratiquement qu'au bout de 2 h. 16.

b) En doublant la quantité de nickel (20 g), la vitesse d'absorption des 1.600 premiers centimètres cubes est portée à 50 cm³ par minute. Durée totale de l'hydrogénation: 1 h. 22.

Masse de chlorhydrate primaire obtenu: 7,35 g. Rendement: 93 0/0 en β -phényléthylamine.

Le chlorhydrate a été traité par l'ammoniaque, et l'amine a été extraite à l'éther; après avoir séché la solution étherée sur SO_2Na_2 , on a chassé l'éther; une distillation sous la pression atmosphérique a alors fourni 4,2 g de β -phényléthylamine passant à $197^{\circ}-202^{\circ}$: rendement de la distillation: 75,2 0/0. Rendement total de l'hydrogénation en amine primaire distillée: 70 0/0.

c) En doublant encore la quantité de catalyseur (40 g), la vitesse pour les 1.600 premiers centimètres cubes atteint 100 cm³ par minute, et la durée totale de l'hydrogénation est réduite à 52 minutes 1/2.

Masse de chlorhydrate primaire: 7,45 g. Rendement: 96,6 0/0.

Masse de β -phényléthylamine obtenue comme précédemment: 4,5 g. Rendement de la distillation: 77,6 0/0. Rendement total de l'hydrogénation en amine primaire distillée: 75 0/0.

d) Enfin, j'ai employé 11,7 g de nickel actif préparés par moi-même suivant la technique indiquée par MM. Fluchaire et Chambret. La vitesse d'absorption de l'hydrogène a été légèrement supérieure à 50 cm³ par minute pour les 1.700 premiers centimètres cubes, et la réaction a été pratiquement terminée au bout de 1 h. 12.

La masse de chlorhydrate primaire obtenue a été sensiblement la même qu'avec 20 g de catalyseur vieux de 4 ans.

Conclusion.

Des résultats qui viennent d'être exposés, nous pouvons donc conclure que:

1° Dans l'hydrogénation du cyanure de benzyle en présence de nickel de Raney à la température ordinaire et sous la pression atmosphérique, il importe avant tout de réaliser une vitesse d'absorption de l'hydrogène suffisamment élevée (supérieure à 40 cm³ par minute) pendant la phase de l'opération où cette vitesse reste sensiblement constante, soit pendant l'absorption des sept premiers dixièmes du volume total. Quand cette vitesse atteint 100 cm³ par minute, le rendement, calculé sur le chlorhydrate, est supérieur à 96 0/0: la production de β -phényléthylamine peut donc être considérée comme ayant lieu quantitativement, ainsi que je l'avais dit lors de mes communications précédentes.

2° Le mode de préparation du catalyseur intervient de façon tout à fait secondaire, et uniquement pour permettre de réduire la quantité de celui-ci nécessaire à l'obtention de ces vitesses d'hydrogénation.

3° Les différences qui semblent exister entre mes résultats et ceux donnés par MM. Fluchaire et Chambret ne sont qu'apparentes, et sont dues à ce que les rendements indiqués par ces auteurs ont été calculés sur l'amine primaire distillée, et non sur le chlorhydrate qui, seul, est stable vis-à-vis de la chaleur.

En effet, si nous tenons compte de ce que la fraction entraînée par l'alcool est, non pas de l'ammoniac, mais de l'amine primaire, et du fait que la distillation de la β -phényléthylamine provoque une disparition de celle-ci de l'ordre de 25 0/0, nous trouvons pour l'opération que ces auteurs décrivent:

Amine primaire restant adsorbée par le catalyseur.....	0,1 g.
Amine primaire entraînée à la distillation de l'alcool	2,6 g.
Amine primaire décomposée par la distillation.....	2,0 g.
Amine primaire effectivement recueillie.....	6,2 g.
SOIT UN TOTAL DE.....	10,9 g.

de β -phényléthylamine obtenu réellement dans l'hydrogénation, et un rendement de 90 0/0 (au lieu de 51,2 0/0), rendement sensiblement égal à ceux que j'ai moi-même obtenus.

12 mai 1942.

Faculté des Sciences de Bordeaux.
Laboratoire de Chimie Minérale
et de Chimie Physique.

ERRATA

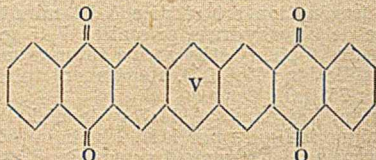
MM. BUU-HOI et P. CAGNIANT, Mémoire N° 11. *Sur la p-terbutyl α -hydrindone*. *Bull. Soc. Chim.*, 1942, 8, 121, 4^e ligne, p-terbutyl- α -hydrindone.

au lieu de : E = 142-124°, lire : E₁₁ = 142-144°.

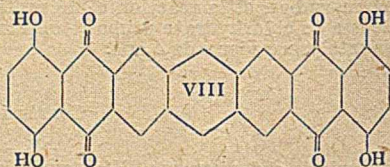
M. Ch. MARSCHALK, Mémoire N° 38. Synthèse de dérivés aromatiques polynucléaires à structure linéaire. *Bull. Soc. Chim.*, 1942, 8, 400-404.

p. 400, résumé 2^e ligne, au lieu de : intérieurement, lire : antérieurement.
résumé 12^e ligne, au lieu de : undacène, lire : undécacène.

p. 401, formule V, rectifiée.



p. 403, formule VIII, rectifiée.



M. P. VIÈLES. — *Sur les lactamides (d + 1) et actives*; *Bull. Soc. Chim.* 1942, 8, 253-254.

page 253, au lieu de : $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\underset{\text{NH}}{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$, lire : $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}(\text{OH}_2\text{OH})\text{NH}$

BIBLIOGRAPHIE, 5^e série, t. 8, p. 581. *Chimie Organique Biologique* par M. Polonowski et A. Lespagnol (Analyse) :

p. 582, 45^e ligne, au lieu de : cérébrotide lire : cérébroside.

p. 583, 22^e ligne, au lieu de : pépimidiqes lire : pyrimidiqes.

au lieu de : inuline lire : insuline.

AVIS AUX AUTEURS

1° La Rédaction n'accepte, sous réserve de l'approbation de la Commission d'Impression, que les Mémoires originaux des Membres de la Société, rédigés en français, et dont la longueur ne dépasse pas 10 pages imprimées du Bulletin.

2° Les manuscrits doivent être dactylographiés, sans ratures, ni surcharges. Le texte ne doit occuper que le recto des feuillets et ne pas comporter d'abréviations.

3° Les Mémoires doivent obligatoirement être précédés d'un court résumé qui pourra servir au besoin d'extrait.

4° Les tableaux et graphiques ne doivent pas faire double emploi. La Commission d'Impression se réserve le droit de faire les suppressions nécessaires.

5° Les indications bibliographiques doivent comporter les noms d'auteurs suivis des initiales des prénoms, l'abréviation du titre du périodique adoptée dans le Bulletin de la Société Chimique (voir Documentation 1935, fascicule 1, page XIV *ter*) l'année, le tome et la page.

6° Il n'est fourni gratuitement aux auteurs qu'une épreuve en placards. La Rédaction n'est pas responsable des erreurs ou omissions que l'auteur n'aurait pas rectifiées. Seules sont acceptées les corrections imputables à l'Imprimeur ou celles qui n'entraînent pas un remaniement du texte imprimé.

7° Les épreuves supplémentaires sont à la charge des auteurs. Leur demande entraîne nécessairement un retard dans la publication du mémoire.

8° La mise en pages des Mémoires est laissée aux soins de la Rédaction. Il n'est en aucun cas fourni aux auteurs d'épreuves mises en pages. La Rédaction vérifie avec la plus grande attention si les corrections demandées par les auteurs ont été effectuées à l'imprimerie; elle se réserve cependant le droit de supprimer toute correction qu'elle juge inutile et de faire toute correction qu'elle juge indispensable.

9° La Rédaction demande aux auteurs de lui retourner les épreuves corrigées dans les 8 jours; les Mémoires ne présentant pas de difficultés particulières d'impression pourront ainsi être publiés dans un délai maximum de 3 mois.

10° Les notes correspondant à moins de quatre pages du Bulletin sont publiées, sous réserve de l'approbation de la Commission d'Impression, dans un délai maximum de six semaines, sauf pendant la période Août-Septembre. Les auteurs qui désirent bénéficier de cet avantage, doivent spécifier qu'il s'agit d'une Note. Le nombre de ces Notes est limité à une par auteur et par mois avec maximum de 6 notes par auteur et par année. Les clichés doivent être fournis par l'auteur en même temps que le texte de la note.

RECOMMANDATIONS AUX AUTEURS

Les auteurs sont priés de ne développer leurs formules qu'au minimum, de les rassembler et de les disposer de manière à occuper le moins de place possible.

La Commission d'Impression se réserve d'adopter au besoin toute disposition des formules qui lui semblera plus favorable.

Dans les titres, indiquer pour les corps étudiés leur formule brute afin de permettre l'établissement d'un répertoire par formule.

Pour les analyses, donner uniquement les résultats en pour cent, sans le détail des pesées, sauf raisons particulières.

EXEMPLE :

$C_{22}H_{25}O_4N_3$	Calc.	C 73,95	H 5,63	N 8,09	P. Mo. 5 1509
	Tr.	73,92; 73,58	5,76; 5,45	8,33	8,24;

