

# BULLETIN

DE LA

# SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

---

## MÉMOIRES

---

Secrétaire général de la Société :

**R. DELABY,**

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

Rédacteur en chef du Bulletin

**G. CHAMPETIER,**

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

### COMMISSION D'IMPRESSION :

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

*Ce numéro contient :*

Procès-verbaux des séances de la Société.....	p. 759 à 770
Mémoires (sommaire au verso).....	p. 771 à 844

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

---

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

## SOMMAIRE DU N° 9-10

Nouveaux composés acétyléniques industriels, Conférence faite devant la Société Chimique de France, le 27 Février 1942, par M. PIGANOL.	749
Extraits des procès-verbaux des séances.....	759

## MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

BOUILLOUX (G.). Contribution à l'étude des charbons naturels. Essais de fractionnement d'une houille.....	779
BOUTARIC (Augustin) et ANGLADE-THÉVENET (M <sup>me</sup> Suzanne). Sur la fixation de l'iode par la cellulose.....	782
BOUTARIC (Augustin) et FABRY (M <sup>lle</sup> Simonne). Etude de l'adsorption de l'iode sur la cellulose par une méthode d'ascension capillaire....	835
CAGNIANT (Paul) et BUU-HOÏ. Odeur et constitution chimique dans la série des $\alpha$ -tétralones substituées. (II <sup>e</sup> mémoire).....	841
CARRIÈRE (Emile) et FAURE (Pascal). Hydrolyse du chlorure d'aluminium et du sulfate d'aluminium.....	809
DELÉPINE (Marcel) et SOSA (Antonio). Dédoublément du <i>dl-p</i> -méthoxyphényl-1 butanol-3 en ses composants optiquement actifs. Identification du stéréo-isomère lévogyre avec le méthylbétuligénol.....	771
DESSEIGNE (M.). Préparation de la taurine.....	786
DOLIQUE (R.) et GALINDO (J.). Sur la pyrolyse du permanganate de potassium.....	818
DOLIQUE (R.). Nouvel appareil de laboratoire à usages multiples....	820
DURODIE (J.) et RŒLENS (E.). Caractérisation de l'alcool butylique secondaire et absence de l'alcool isopropylique dans les fractions de diverses huiles essentielles de vin distillant au voisinage du point d'ébullition de l'alcool isopropylique.....	822
FUNKE (A.) et FOURNEAU (J.-P.). Dérivés dissymétriques de la phényl-éthyl-éthylènediamine.....	805
FUNKE (A.) et FOURNEAU (J.-P.). Dérivés phénoliques de la benzyl-éthylène-diamine.....	806
JOLIBOIS (P.) et CLÉRIN (J.). Sur l'électrolyse de l'azothydrate de sodium.....	840
LOMBARD (René). Contribution à l'étude des acides résiniques.....	833
LAUTÉ (Raymond). Sur deux règles de comparaison des systèmes monovariants.....	787
MARSCHALK (Ch.). La phtaloyl-6.7 coumaranone et ses dérivés.....	801
MARSCHALK (Ch.). Le diphtaloyl-6.7.6'.7' isooxindigo, ses dérivés, son isomérisation (I).....	826
MENTZER (C.), BUU-HOÏ et CAGNIANT (P.). Synthèse de nouveaux dérivés du groupe des amines $\alpha$ -trisubstituées. — Dérivés $\alpha$ - $\alpha$ -disubstitués de la $\beta$ -phényléthylamine.....	813
NAVES (Y. R.). A propos d'une note de Sabetay et Trabaud et des vétivones.....	808
SUTRA (R.). Sur les combinaisons des oses et des diholosides avec l'aldéhyde acétique.....	794
SUTRA (R.). Sur les spectres de diffraction aux rayons X des différentes variétés d'amidon.....	795
SUTRA (R.). Sur le gonflement de l'amidon et les modifications des spectres de diffraction des rayons X au cours de ce gonflement....	797
VÈNE (J.). Sur les pouvoirs rotatoires de deux séries de composés dérivant du camphre droit.....	776

# NOUVEAUX COMPOSÉS ACÉTYLÉNIQUES INDUSTRIELS

Conférence faite devant la Société Chimique de France

le 27 Février 1942

par M. PIGANIOL.

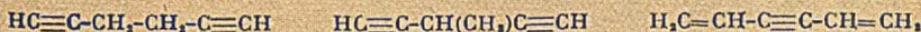
Il est d'usage de désigner du nom d'arbre acétylénique le tableau des industries dérivées de l'acétylène : cet arbre est aujourd'hui cinquantenaire, puisque c'est en 1892 que Moissan mit au point le procédé pratique de préparation du carbure de calcium au four électrique. Ses branches nombreuses s'étaient développées au cours des années 1900-1910, puis pendant la guerre 1914-1918 : l'industrie utilisait les propriétés d'insaturation de la triple liaison, et parfois la mobilité des hydrogènes acétyléniques ; toutefois, la préparation et l'emploi des homologues de l'acétylène était rare et coûteuse, seul l'heptyne ayant reçu quelques applications en parfumerie. Depuis 1920, les efforts portèrent d'abord sur l'amélioration des rendements de méthodes connues ; des réactions nouvelles, telles que la préparation de l'acétonitrile à partir de l'acétylène et de l'ammoniac, firent une entrée timide dans l'industrie ; vers 1930 l'arbre acétylénique semblait avoir atteint sa limite de croissance : nous avons résumé les méthodes utilisées dans le tableau n° I (pour plus de détails, voir 1), 2).

Mais la découverte de nouveaux modes de condensation de l'acétylène, respectant la triple liaison, permet aujourd'hui de préparer des composés présentant toute la réactivité de l'acétylène, susceptibles de donner par suite naissance à de nouveaux « arbres ». Le but de cette conférence est d'étudier ces réactions nouvelles, les propriétés des produits obtenus et l'intérêt que peuvent présenter certains de leurs dérivés : voici les schémas des réactions envisagées :

- (1) Acétylène  $\rightarrow$  (par polymérisation)  $\left\{ \begin{array}{l} \text{Monovinylacétylène.} \\ \text{Divinylacétylène.} \end{array} \right.$
- (2) Acétylène + Aldéhydes ou cétones  $\rightarrow$  Ethynylcarbinols.
- (3) Acétylène + Aldéhydes ou cétones + Amines.  $\rightarrow$  Acétyléniques- $\alpha$ -aminés.

## I. — Polymérisation de l'acétylène.

L'acétylène se polymérise dans des conditions très variées : l'action de la chaleur, jointe ou non à celle de catalyseurs tels que l'alumine, certains silicates, des oxydes de métaux lourds, divers charbons actifs, permet d'obtenir un mélange de corps liquides ou solides, à caractère aromatique ; on sait orienter la réaction vers la production prédominante de benzène. D'autres catalyseurs, le cuivre, par exemple, conduisent à des composés amorphes très condensés, à structure aromatique probable. L'action d'agents physiques convenables — UV. (3), effluve HF. (4), rayons X... — permet d'obtenir des polymères amorphes, de structure très différente, probablement en chaîne aliphatique plus ou moins ramifiée, présentant de nombreuses doubles et triples liaisons. En refroidissant des électrodes à  $-60^\circ$ , en atmosphère d'acétylène, Mignonac et de Saint-Aunay ont pu préparer les premiers termes de cette polymérisation qui sont (5) :

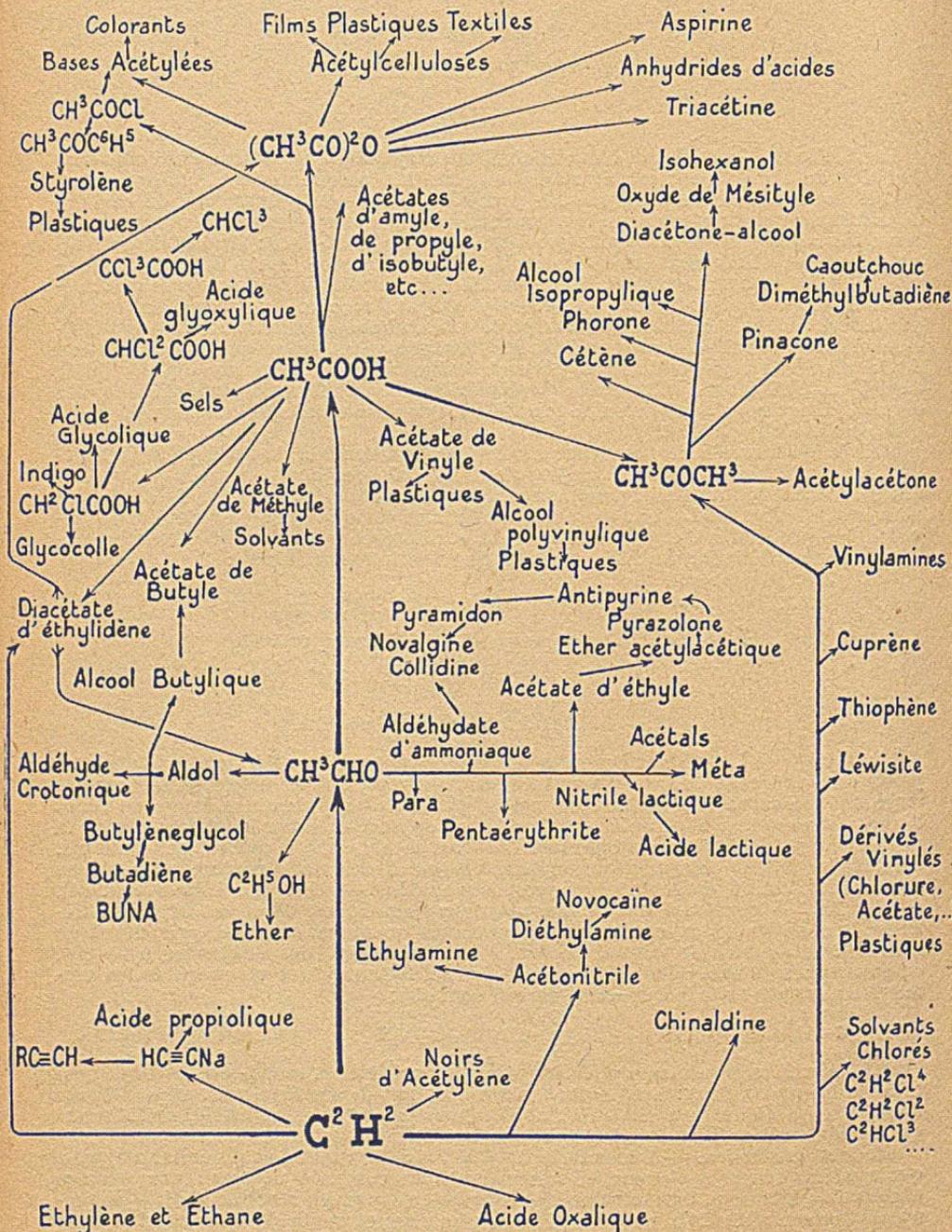


Mais la méthode pratique pour préparer des acétylènes mono- ou di-vinylés est celle de Nieuwland (6) : simple dans la formulation de ses réactions, mais délicate dans sa mise en œuvre, elle fait l'objet d'une importante industrie, maintenant que les difficultés de réalisation pratique ont été levées.

*Etude de la réaction.* — Découverte dès 1906 par Nieuwland et ses collaborateurs, qui avaient décelé à l'odeur la formation d'un composé nouveau par passage d'acétylène à travers une solution de chlorure cuivreux, la réaction  $\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow$  mono- ou divinylacétylène n'a pu être rendue régulière et rentable que vingt années plus tard, après qu'eurent été découvertes la nécessité d'opérer en présence d'une solution concentrée de chlorure cuivreux dans l'acide chlorhydrique, la valeur optima du  $\text{pH}$ , voisine de 5, l'action favorable des amines de série grasse, ou des sels ammoniacaux. Les brevets, très nombreux, s'attachent à préciser la composition optima du catalyseur auquel on ajoute souvent un métal en poudre pour

maintenir le cuivre à l'état cuivreux: un catalyseur qui a fait ses preuves est le suivant:

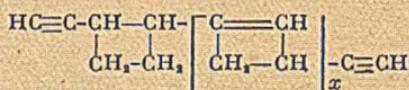
Chlorure cuivreux .....	500 g
Chlorure d'ammonium .....	200 g
Poudre de cuivre .....	50 g
Eau .....	250 cm <sup>3</sup>
ClH concentré.....	15 cm <sup>3</sup>



— Tableau I —

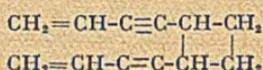


Le mélange des polymères du type B est une résine souple faiblement colorée, dont la distillation permet d'isoler le dimère. L'étude des produits de la dégradation oxydante semble prouver l'existence de deux tétramères, de pentamères, le reste (72 0/0) étant constitué par des corps plus condensés. On propose une formule du type suivant pour ces polymères élevés (7).

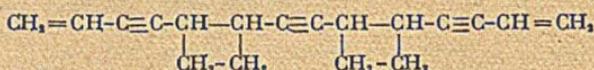


Les polymères du type C ne contiennent pas de triple liaison, ne deviennent pas insolubles par exposition à l'air, et la chaleur les craque en redonnant du styrène; les rendements sont malheureusement encore mauvais; ainsi le MVA chauffé 6 heures à 105° avec 1 à 10 0/0 d'acide donne environ 15 0/0 de styrène, le reste étant constitué par des résines que la chaleur permet de transformer encore partiellement en styrène (10 à 20 0/0).

Le DVA (8) se transforme à l'air en une gelée souple, contenant de l'oxygène; elle est dangereusement explosive quand on la chauffe. L'action de la chaleur en l'absence d'air conduit à un corps différent d'aspect et de structure, qui constitue une bonne huile siccatrice, de teinte jaune pâle. Elle est formée d'un mélange de polymères dont on a pu isoler le trans-1, 2, divinyléthynylcyclobutane



Un trimère aurait la constitution suivante

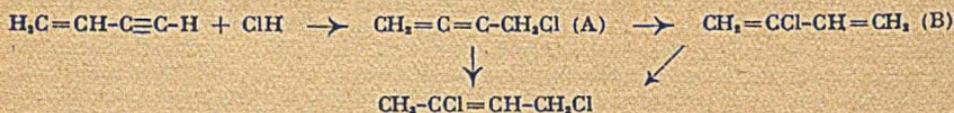


Il semble que seule la double liaison a réagi dans cette réaction: en réalité la similitude que les corps précédents présentent avec les polymères de certains alléniques doit plutôt nous faire penser à la formation intermédiaire d'un système allénique, qui se réarrange après polymérisation en reformant des liaisons acétyléniques et éthyléniques conjuguées.

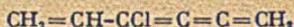
On sait aussi polymériser en vérité le DVA par l'air sans danger, à condition d'opérer en présence de retardateurs, et à basse température. Le mieux semble être de copolymériser le MVA et le DVA par la chaleur, sans dépasser 100°. L'huile siccatrice obtenue est connue commercialement sous le nom de huile SDO, applicable sur les métaux, et en général sur toute surface autre que le verre et l'émail. On peut rendre toxiques ces huiles pour les rendre aptes à la peinture des coques de navires en leur incorporant de l'isopropyl-naphtalène ou du dinitrochlorobenzène.

Enfin Calcott et Downing le polymérisent en émulsion dans l'eau et obtiennent un latex analogue au latex naturel, qui est susceptible de se polymériser par la chaleur (à 30° en une semaine) ou par les acides en donnant des produits à haut degré d'élasticité.

*Dérivés halogénés des acétylènes vinylés* (9). — Sous l'action du chlorure cuivreux comme catalyseur, ClH se fixe aisément sur le MVA en donnant le chloroprène ou 2-chlorobutadiène-1, 3. En fait il y a d'abord fixation en 1,4 et formation d'un composé allénique, qui se transpose en chloroprène sous l'action prolongée du même catalyseur. La réaction se fait à froid (10 à 20°). Le schéma suivant résume le processus de la réaction:



Le DVA conduit, toujours par addition 1,4, deux fois répétée, au composé  $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CCl}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ ; cette addition 1,4 est un phénomène assez général que nous rencontrons par exemple aussi dans la fixation de chlore sur le DVA, fixation qui conduit à  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}=\text{C}=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$ , qu'un traitement à la potasse transforme en le composé remarquable suivant (10):



De tous ces corps, seul le composé B ou chloroprène est industriel. Le corps A est un liquide incolore (Eb: 88°) qui n'a pas tendance à se polymériser; il peut être conservé pendant des mois, et ne subit aucune altération sous 6.000 atmosphères pendant 45 heures à 100°. Le chloroprène, au contraire, — et c'est ce qui lui confère

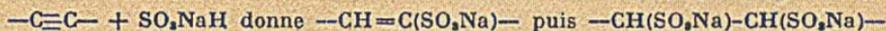
un intérêt de premier plan — est très polymérisable, 700 fois plus environ que l'isoprène; on conçoit en effet que la forme ionique  $\overline{\text{C}}\text{H}_2-\overset{+}{\text{C}}\text{Cl}-\text{CH}-\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2$ , soit plus fréquente et plus active que celle que donnerait l'isoprène, le caractère polaire de l'atome de chlore étant nettement plus accentué que celui d'un groupe méthyle.

b) La présence d'une triple liaison permet la fixation de réactifs variés et l'obtention de composés intéressants.

L'hydratation par  $\text{SO}_3\text{H}_2$  et  $\text{HgO}$  conduit aux cétoles, utilisés, semble-t-il, en Allemagne dans l'industrie des résines synthétiques. Nous avons espéré que ces cétoles pourraient réagir de nouveau sur l'acétylène et nous avons pensé que cette méthode pourrait par récurrence conduire aux polyols polyméthylés; en fait les rendements de l'hydratation et de la condensation avec l'acétylène décroissent quand s'alourdit la molécule, la solubilité des produits rend leur séparation délicate et il semble difficile pratiquement de dépasser le troisième terme de la série. Mais

le composé  $(\text{CH}_3)_2 = \text{C}(\text{OH})-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{C}\equiv\text{CH}$  est d'accès facile par cette voie.

Les bisulfites alcalins, ainsi que les sulfites neutres en présence d'un solvant hydroxylé, se fixent sur la triple liaison en donnant des dérivés mono ou disulfonés aliphatiques, suivant la réaction :



Ces dérivés ont un intérêt pratique grand car ils présentent des propriétés détergentes notables si la chaîne aliphatique sur laquelle sont greffés les groupes sulfoniques est assez longue.

c) La présence de la fonction alcool permet le passage au dérivé chloré correspondant et ultérieurement aux rubènes.

De plus, en présence d'acides dilués, formique de préférence, l'alcool acétylénique s'isomérise en cétone éthylnique : ainsi le méthyl-2 butynol-2 conduit à la méthylisopropénylcétone :  $\text{CH}_3 = \text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{CH}_3$ . Les rendements de cette transposition sont en général bons, et cette méthode est commode pour préparer les homologues de la méthylvinylcétone, qui pourraient avoir quelques applications dans l'industrie des matières moulées.

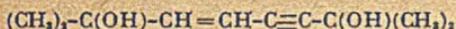
Mais le véritable intérêt que présentent les alcools acétyléniques est leur transformation en ényne par déshydratation; l'acétone et l'acétylène, après condensation en méthyl-2-butynol-2, puis déshydratation de ce composé, conduisent ainsi au corps de formule  $\text{CH}_3 = \text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}\equiv\text{CH}$ . Ces énynes, par fixation d'hydrogène, d'halogènes, d'hydracides halogénés, d'alcools, sont transformés en butadiènes substitués, dont les doubles liaisons peuvent être activées par des radicaux divers : on peut ainsi préparer le méthylchloroprène, l'isoprène dont c'est la synthèse la plus simple connue, et de nombreux composés polymérisables, encore peu étudiés industriellement, mais dont les possibilités apparaissent très variées. Il semble qu'on peut espérer, par un choix judicieux des substituants, donner aux caoutchoucs dérivés des homologues du butadiène une gamme de propriétés nouvelles intéressantes.

d) Enfin ces alcools sont les composés industriels les plus faciles à préparer, qui contiennent une triple liaison : il est naturel de s'adresser à eux pour étudier et généraliser certaines réactions spécifiques de la fonction acétylénique vraie. Ainsi, on pouvait se demander si le catalyseur au chlorure cuivreux de Nieuwland agirait sur un acétylénique vrai comme sur l'acétylène, en le transformant en un ényne bisubstitué :  $2 \text{R}-\text{C}\equiv\text{CH}$  donnant  $\text{R}-\text{CH} = \text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$ .

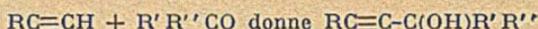
Salkind, qui s'est attaché à l'étude de cette réaction, déclare obtenir, non l'ényne, mais le diyne  $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$  (avec  $\text{R} = \overset{\text{R}}{\underset{\text{R}}{\text{C}}}(\text{OH})-$ ).

Effectivement la polymérisation des alcools acétyléniques en présence de chlorure cuivreux, et sous l'action oxydante d'un courant d'air, conduit facilement à ces diynes : les rendements sont même excellents si l'on a soin d'effectuer la réaction en milieu ammoniacal, ce qui constitue une amélioration notable de la méthode. Ces glycols-diynes symétriques sont des corps cristallisés, très stables, isomérisables en cétones complexes très oxydables à l'air sous l'action des acides dilués, décomposables par les alcalis anhydres en donnant entre autres produits du diacétylène.

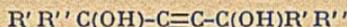
Mais à chaud en l'absence d'air, la polymérisation des alcools acétyléniques a lieu suivant un tout autre processus, et conduit à des résines oxydables thermostables : il est possible d'isoler de faibles quantités d'un dimère auquel nous attribuons provisoirement la formule d'un ényne (par exemple dans le cas du méthyl-2-butynol-2 il se formerait le composé de formule :



De même ces alcools acétyléniques se prêtent bien à la réaction de substitution de leur hydrogène terminal par un atome d'halogène : il semble que ce fait soit dû et auxquels la triple liaison confère naturellement des propriétés telles qu'ils apparaissent comme des agents de synthèse remarquables; des brevets certes avaient couvert des procédés de fabrication mettant en jeu des dérivés sodés des acétyléniques vrais ou des cétones, ou utilisant des agents condensants variés, tels que l'amidure de sodium dans l'ammoniac liquide, ou le tertiobutylate de potassium. Mais ces composés n'ont pu connaître un plein essor industriel que le jour où furent découvertes des méthodes simples et rentables de condensation des cétones et des acétyléniques vrais, schématisées comme suit :



L'acétylène est le plus souvent employé; ( $R = H$ ) la méthode peut conduire alors à des proportions importantes, prépondérantes dans certaines conditions, du glycol acétylénique de formule :



a) Méthode catalytique (12) : c'est la méthode brevetée par l'I.G. Farbenindustrie. Elle consiste à faire réagir une cétone ou un aldéhyde avec un composé acétylénique vrai, en présence de chlorure cuivreux, ou mieux d'acétylure cuivreux, contenant une faible quantité d'acétylure d'argent. La réaction a lieu à une température voisine de  $100^\circ$ , sous pression s'il s'agit d'acétylène, qu'il est alors avantageux de diluer dans un gaz inerte (azote, hydrogène...) pour éviter les explosions. Les rendements sont bons si on les rapporte à la quantité de cétone ou d'aldéhyde employée, mais souvent plus faibles si on les rapporte à la quantité totale de produits mis en œuvre, dont on récupère toujours une partie non transformée.

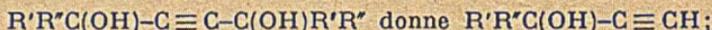
Exemples : 880 parties d'acétone conduisent à 21 parties de glycol, et 70 d'alcool; les rendements sont donc ici faibles par rapport à la cétone mise en œuvre, malgré l'adjonction de potasse qui facilite la réaction. De même l'aldéhyde formique conduit au butyne diol 1,4 avec un rendement de 90 0/0 par rapport à l'aldéhyde mise en œuvre.

b) Méthode russe (brevet Gambarian et Kazarian) (13) : elle consiste à traiter une suspension de carbure de calcium en poudre et de potasse dans l'éther par la cétone, à froid. Cette méthode est commode, mais les rendements sont faibles, par suite de la lenteur de la réaction entre la phase solide et la phase liquide.

c) Méthode française (brevet Alais, Frogés et Camargue) : elle consiste à traiter la cétone en solution dans un solvant particulier, tenant en suspension de la potasse anhydre et pulvérisée, par un courant d'acétylène gazeux, en maintenant une agitation énergique du milieu réactionnel. Les rendements sont souvent excellents, et le choix judicieux de la température et des concentrations permet d'obtenir le glycol ou l'alcool presque pur. Les solvants utilisés sont des éthers ou des acétals, dont les valences supplémentaires de l'oxygène doivent être actives (acétal cyclique du glycol, etc.). Malheureusement, cette méthode, comme la précédente ne permet pas d'employer des aldéhydes, ou des cétones insaturées, que la potasse résinifie. Nous avons trouvé cependant que l'on pouvait obtenir le phényl-1 propynol-1 à partir de l'aldéhyde benzoïque avec un rendement satisfaisant en refroidissant énergiquement le ballon à réaction, et en utilisant une potasse aussi anhydre que possible.

Nos expériences ont montré en outre que cette méthode qui s'applique bien à l'acétylène et aux composés dans lesquels la triple liaison est activée (phényl-acétylène, vinylacétylène) réussit également avec un acétylénique normal comme l'heptyne vrai.

Cette condensation est d'ailleurs réversible, et un traitement à la potasse anhydre, à chaud, régénère la cétone de départ, en dégageant l'acétylène. Dans le cas d'un glycol, il est possible de faire porter la coupure sur une seule extrémité de la triple liaison et d'arrêter la dégradation à l'alcool acétylénique :



il suffit de remplacer la potasse par la baryte anhydre, ou certains oxydes de métaux alcalinoterreux, de magnésium, etc. Inversement, il est possible de passer de l'alcool au glycol en chauffant son dérivé sodé pendant plusieurs heures (18 heures à  $65^\circ$ , 6 heures à  $100^\circ$ ); il se dégage de l'acétylène et le glycol est formé avec un rendement excellent.

#### Propriétés des alcools acétyléniques.

a) La présence d'un hydrogène acétylénique permet de préparer des dérivés magnésiens ou sodés, point de départ de nombreuses synthèses : citons ici celle de l'alloocimène par M. Lozach.

Bref, le chloroprène (Eb :  $59^\circ$ , 4) présente une structure érythrénique, prouvée

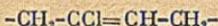
par sa combinaison facile avec l'anhydride maléique et la naphthoquinone, activée par la présence d'un atome de chlore en 2. Sa polymérisation facile (11), objet de nombreux brevets, est accélérée par les peroxydes, et conduit à un polymère  $\alpha$  plastique utilisé pour préparer des caoutchoucs synthétiques, et connu commercialement sous le nom de Duprène aux États-Unis, et de Sovprène en U. R. S. S. Une polymérisation ultérieure le transforme en un polymère  $\mu$  élastique. On connaît également deux autres polymères, dénommés  $\beta$  et  $\omega$ .

Le polymère  $\beta$  se forme en présence d'antioxygènes (catéchol, pyrogallol). Son poids moléculaire est double de celui du chloroprène, et sa structure ainsi que ses propriétés l'apparentent aux terpènes: il se formerait à partir du chloroprène comme le limonène se forme à partir de l'isoprène. Il n'a plus tendance à se polymériser par la suite.

Le polymère  $\omega$ , de structure encore hypothétique, granuleux, se forme par polymérisation très lente à froid en présence de retardateurs; il n'a pas d'intérêt pratique actuel.

Le polymère  $\alpha$  se forme par abandon à l'air du chloroprène à la température ordinaire; dès que sa concentration dépasse 25 0/0, il commence à se transformer en polymère  $\mu$ . On sait s'arrêter à ce premier stade, soit en contrôlant soigneusement la réaction, qui s'effectue parfois en une seule étape à partir de l'acétylène, soit en l'isolant par dissolution dans un solvant approprié (benzène).

Cette polymérisation, très influencée par la catalyse, est une réaction en chaîne; la macromolécule est formée par la répétition du motif.



Le polymère  $\mu$  résulte vraisemblablement de la soudure des chaînes de type  $\alpha$  qui aboutit à la formation d'un réseau à 3 dimensions qui a perdu sa plasticité. Ce phénomène est analogue à la vulcanisation, qui peut s'effectuer dans ce cas par la chaleur seule, sans l'obligatoire présence du soufre. Elle peut aussi se réaliser en émulsion: ainsi le chloroprène, mis en émulsion dans un égal volume d'eau, contenant 2 0/0 d'oléate de soude, en refroidissant, pour enlever les calories que produit ce changement d'état, se polymérise aisément en quelques heures. On peut retarder cette transformation par l'iode, le catéchol, les antioxydants, les alcalis. On sait protéger l'émulsion par certains colloïdes auxiliaires, tels que la caséine, l'albumine. L'émulsion ainsi stabilisée est très facilement coagulée par la chaleur ou les acides.

Le caoutchouc ainsi préparé présente les avantages suivants sur le produit naturel:

a) Il ne gonfle pas autant que la gomme dans les dérivés du pétrole, dans les hydrocarbures aromatiques, dans le tétrachlorure de carbone. L'acide oléique, toutefois, a le même effet gonflant sur la gomme et sur le duprène, mais ce dernier conserve alors plus de souplesse et d'élasticité;

b) Le soufre n'est pas essentiel pour la vulcanisation, d'où la suppression possible de toute odeur;

c) Il est moins perméable aux gaz, et par suite plus résistant à l'ozone. Sa résistance aux agents chimiques est d'ailleurs en général sensiblement supérieure à celle du caoutchouc naturel;

d) Il perd moins vite sa résistance à l'abrasion quand la température croît;

e) Il semble beaucoup plus résistant à la flexion prolongée.

Tous ces avantages confèrent à ces caoutchoucs un avenir brillant, et le tonnage de leur production s'accroît sans cesse.

*Autres dérivés du MVA.* — Ce corps très réactif permet de multiples synthèses qui ne semblent pas encore sorties du domaine du laboratoire.

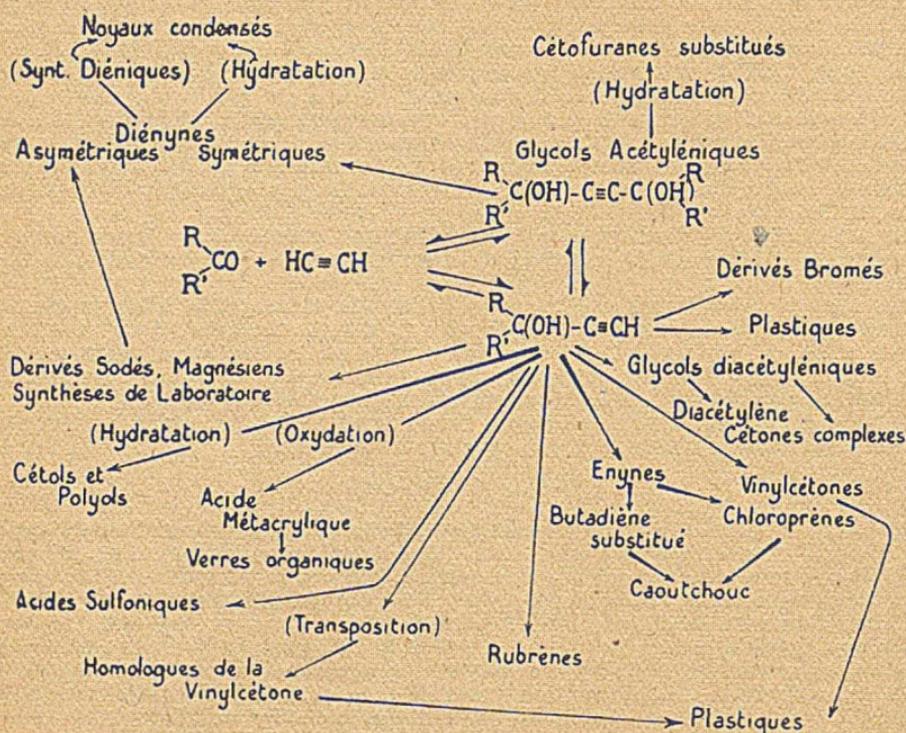
L'hydrogénation le transforme en butadiène, mais le procédé est trop coûteux. L'hydratation le transforme en méthylvinylcétone, que l'on peut condenser avec l'aldéhyde formique, l'hexaméthylène tétrammine, le méthylal, la diméthylolurée. Cette condensation, effectuée en milieu acide ou neutre, conduit à des solutions visqueuses ou à des sirops par évaporation du solvant. Ces sirops se transforment en résines moulables, intéressantes par leurs propriétés diélectriques, dès que l'on passe en milieu alcalin.

Enfin on peut fixer les alcools suivant la technique de Nieuwland et surtout le faire réagir sur les cétones, pour préparer les vinyléthylcarbinols.

## II. Les éthynylcarbinols.

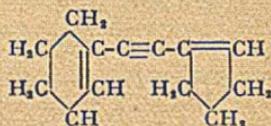
*Préparation.* — Trois méthodes principales permettent de préparer industriellement ces composés, qui sont les corps acétyléniques les plus faciles à obtenir, à leur bonne solubilité dans l'eau, qui leur permet de réagir facilement avec les solutions d'hypohalites alcalins. Nous étudions actuellement l'action de la potasse, de certains sulphydrates, des phénates alcalins, sur ces dérivés qui présentent le

Alcools Acétyléniques et leurs Dérivés

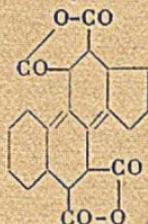


— Tableau III —

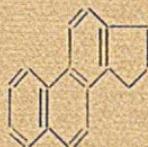
groupement fonctionnel  $>C(OH)-C\equiv C-X$ , X représentant un atome d'halogène.  
*Propriétés des glycols acétyléniques.* — La deshydratation de ces corps permet d'obtenir les diénynes, qui peuvent être les premiers termes des synthèses de molécules à noyaux condensés : Ainsi le composé :



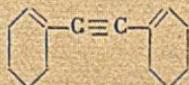
fixe deux molécules d'anhydride maléique en donnant le composé (14).



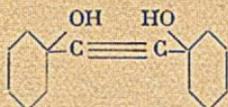
qui perd ses groupes carboxyles sous l'action de la chaleur, en se transformant en



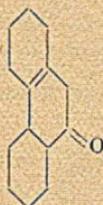
De même le carbure :



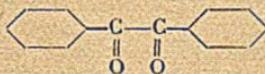
obtenu par deshydratation ( $\text{SO}_3\text{H}$ , 40 0/0) du glycol :



préparé en condensant la cyclohexanone et l'acétylène, conduit par cyclisation en présence d'acide formique à 85 0/0 au composé suivant :

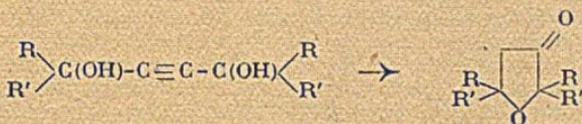


L'action directe de l'acide formique sur le glycol conduirait au contraire à la cétone de structure :

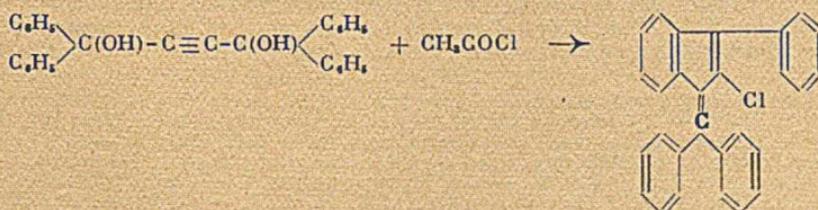


d'où la nécessité d'opérer en deux temps, en déshydratant d'abord par l'acide sulfurique, puis en traitant par l'acide formique.

Enfin la cyclisation de ces glycols peut se faire par élimination d'une molécule d'eau entre les deux fonctions alcools : il faut, pour que cette réaction devienne possible, que la chaîne carbonée perde la rigidité que lui confère la présence d'une triple liaison ; par exemple, la fixation d'halogènes peut conduire, à côté du composé linéaire normalement attendu, à des proportions importantes de composés furaniques ; ainsi le tétraméthylbutynediol  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$ , donne par bromuration un mélange des composés furaniques et acycliques, tandis que le tétraphénylbutynediol conduit presque uniquement au tétraphényldibromofurane. Par ioduration les glycols tertiaires donnent uniquement, les glycols secondaires surtout, le dérivé furanique. D'autre part, on peut faire disparaître la rigidité due à la triple liaison en hydratant celle-ci : telle est la méthode qui a permis à M. Dupont de préparer et d'étudier les cétofuranés



L'action de certains réactifs peut conduire d'ailleurs à des molécules plus complexes : nous mentionnerons seulement la réaction suivante (16) :



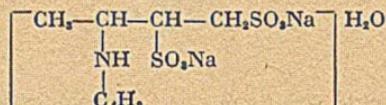
### III. Les amines acétyléniques.

La condensation de l'acétylène ou de ses homologues avec des aldéhydes, ou des cétones, en présence d'ammoniac, ou d'amines, sous l'influence d'un catalyseur à base de chlorure ou d'acétylure cuivreux conduit à la formation d'acétyléniques  $\alpha$ -aminés ; dans le cas des cétones, la présence de potasse ou d'alcoolate de sodium facilite considérablement la réaction

## Exemples de composés obtenus :

Amine	Aldéhyde ou cétone	Composé acétylénique	Résultat
Diméthylamine	Acétone	Acétylène (sous pression)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$
—	Aldéhyde formique	—	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$
Dibutylamine	—	—	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$

Ces composés peuvent fixer une puis deux molécules de bisulfite alcalin (18), et conduire à des corps amphotères, dont une extrémité de la molécule possède un caractère polaire très marqué : de tels corps sont des détersifs intéressants, par leurs propriétés émulsives d'une part, et d'autre part par leur emploi possible en milieu alcalin ou acide; tel est



Enfin ces corps peuvent se polymériser ou se condenser avec d'autres molécules, et permettent de préparer des résines nouvelles; ceci peut avoir lieu au cours même de la préparation de l'amine acétylénique : ainsi la diméthylolurée, traitée par l'acétylène en présence de chlorure cuivreux se transforme en une résine très élastique, soluble dans l'éther monométhylé du glycol. Abandonnée à l'air elle se transforme en un produit dur insoluble. Le monomère initialement formé est probablement la N-oxyméthyl-N'- $\omega$ -propyne-urée.

Cet aperçu rapide des possibilités nouvelles de l'industrie des composés acétyléniques accroît l'intérêt qui s'attache à produire l'acétylène au plus bas prix : la synthèse au moyen du carbure de calcium est coûteuse; il faudrait trouver un procédé pour récupérer l'énergie qui s'évapore dans l'atmosphère sous forme d'oxyde de carbone. Par ailleurs, l'effort des chercheurs se porte sur les perfectionnements possibles des méthodes récemment brevetées en Allemagne et aux États-Unis, méthodes dont les principes avaient été déjà clairement formulés par Berthelot de 1860 à 1865. La synthèse directe dans l'arc électrique, la préparation par pyrogénéation thermique ou électrique du méthane, les méthodes de combustion incomplète des hydrocarbures fournissent un gaz dilué dans des hydrocarbures moins réactifs, méthane, éthylène, mélangés d'hydrogène, qui se prête bien aux synthèses que nous avons étudiées dans cette conférence. Le gaz, après réaction, exempt d'acétylène, peut servir comme combustible : c'est là un aspect nouveau de la rentabilité des industries de l'acétylène; enfin, la découverte de nouveaux solvants sélectifs, tels le cellosolve, ou éther monoéthylé du glycol, permettent d'extraire dans un état de pureté remarquable l'acétylène de mélanges gazeux complexes : les coefficients d'absorption relatifs pour l'acétylène, l'éthylène, l'éthane, l'hydrogène, sont entre eux comme 24000, 4100, 3700, 460, 1, ce qui permet l'obtention de fractions  $\text{H}_2$  et  $\text{C}_2\text{H}_2$  très pures.

Bref, des réactions nouvelles, ouvrant un champ très vaste de synthèses variées, viennent de rajeunir le vieil arbre acétylénique : c'est toute une forêt qui s'élève à son pied; la France, riche en houille blanche, développera avec intérêt ces méthodes, et, nous souvenant que c'est dans notre pays que fut découvert par Berthelot, puis étudié par maint chercheur le gaz acétylène, nous aurons confiance dans leur avenir et dans leurs succès.

- (1) NICODEMUS, *Z. für Angewandte Chemie*, 1936, p. 787. — (2) NICODEMUS, *Osterr. Chem. Z.*, 1936, 39, 132. — (3) LIVINGSTONE, H. SCHIFLETT, *J. Phys. Chem.*, 1934, 38, 377. — (4) JACKSON, NORTHALL-LAURIE, *Proc. Chem. Soc. London*, 1906, 22, 155. — (5) MIGNONAC, DE SAINT-AUNAY, *C. R.*, 1929, 188, 959. — (6) NIEUWLAND, CALCOTT, DOWNING, CARTER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1931, 53, 4197. — (7) DYKSTRA, *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, 56, 1625. — (8) CUPERY, CAROTHERS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, 56, 1167. — (9) ELLIS, *The Chemistry of Synthetic Resins*, New-York, 1935, 1, 154. — (10) COFFMANN CAROTHERS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, 55, 2040. — (11) CAROTHERS, WILLIAMS, COLLINS, KIRBY, *J. Am. Chem. Soc.*, 1931, 53, 4203. — (12) I. G. FARBENINDUSTRIE, *B. F.*, 841.500. — (13) GAMBARIAN, KAZARIAN, *B. R.*, 41.516. — (14) BUTZ, GADDIS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, 60, 995. — (15) MARVEL et COLLABORATEURS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, 58, 1936. — (16) BERNFELD, Thèse de l'Université de Genève (Leipzig, 1937). — (17) I. G. FARBENINDUSTRIE, *B. F.* 839.875. — (18) I. G. FARBENINDUSTRIE, *B. F.* 858.185.

## EXTRAITS DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

Société Chimique de France. Section de Montpellier.

SÉANCE DU 17 AVRIL 1942.

Présidence de M. VIÈLES, président.

*Le dosage du cuivre dans les produits alimentaires et les matières biologiques.*

J. DELGA après un rappel des méthodes généralement utilisées pour le microdosage du cuivre expose la méthode qu'il a mise au point pour déterminer cet élément dans les matières alimentaires et les milieux biologiques.

S'inspirant des travaux de M<sup>me</sup> et M. MOUSSERON, il a mis au point pour le dosage du cuivre en solution pure la méthode dont le principe est le suivant :

- 1° Précipitation du cuivre par le ferrocyanure de potassium;
- 2° Lavage du précipité par centrifugation avec une solution de nitrate de potassium;
- 3° Décomposition du ferrocyanure de cuivre par l'azotate d'argent suivant la réaction :



L'excès d'azotate d'argent est dosé au moyen du sulfocyanure de potassium en milieu nitrique et en présence d'alun de fer.

1 cm<sup>3</sup> de solution N/100 d'azotate d'argent correspond à 0,212 mg de Cu.

Pour l'isolement du cuivre J. DELGA propose la méthode suivante :

Le liquide acide provenant de la minéralisation de la substance ou de la dissolution de ses cendres est introduit dans un tube à centrifuger additionné de 10 à 15 mg de chlorure mercurique porté au bain-marie et soumis à l'action d'une solution d'hyposulfite de sodium à 5 0/0.

Le précipité de sulfure de mercure qui s'est formé a entraîné tout le cuivre. Après lavage par centrifugation avec de l'eau chlohydrique il est dissous dans quelques gouttes d'eau régale. La solution évaporée au bain-marie est calcinée pour éliminer le mercure. Le cuivre est après dissolution dosé suivant la technique décrite ci-dessus.

Cette technique permet de doser rapidement au moyen de réactifs courants et avec une erreur généralement inférieure à 2 0/0 des quantités de cuivre très faibles (jusqu'à 0,02 mg). Elle peut être notamment appliquée au dosage du cuivre contenu normalement chez les êtres vivants.

*Sur la lumière diffusée par les milieux troubles.*

MM. E. CANALS et P. PEYROT ont entrepris l'étude de l'intensité et de la polarisation de la lumière diffusée par les suspensions dans l'eau de composés chimiques insolubles à de très faibles concentrations.

Ils décrivent le montage réalisé sur lequel on peut déterminer, en même temps l'intensité relative et le facteur de dépolarisation. L'appareil de mesure de l'intensité lumineuse consiste dans un photomètre sans écran diffusant. On compare à l'aide d'un cube de Lummer la lumière diffusée par le milieu à l'éclat de la source lumineuse que l'on réduit dans un rapport déterminé. Le système de réduction est constitué par l'ensemble de deux polariseurs fixes et d'un polariseur mobile. Dans ce qui suit les intensités seront exprimées en unités arbitraires. Le facteur de dépolarisation de la lumière diffusée est mesuré par la méthode de Cornu (prisme biréfringent et nicol mobile).

La source lumineuse est constituée par une lampe à vapeur de mercure et on opère avec des longueurs d'onde déterminées par un jeu d'écrans colorés.

Les essais qui suivent ont été faits par une lumière incidente correspondant aux radiations verte et jaune de l'arc à mercure et à une température voisine de 12°.

Les premiers résultats obtenus concernent : 1° Des émulsions de résine mastic dans l'eau; 2° Des précipités de sulfate de baryum dans l'eau.

1° Les suspensions de résine mastic sont obtenues par précipitation d'une teinture alcoolique dans l'eau distillée. Pour une suspension contenant environ 0,13 mg/cm<sup>3</sup> de mastic et contenant des particules d'un diamètre inférieur à 1 μ, l'intensité  $(I + i) = 113$ ; le facteur de dépolarisation  $c = 0,032$ . Les variations de l'intensité et du facteur de dépolarisation, en fonction des concentrations sont linéaires. Les valeurs les plus faibles trouvées expérimentalement sont, pour  $c = 0,013$  mg/cm<sup>3</sup>,  $(I + i) = 11,0$  et  $c = 0,013$ . La lumière diffusée par des particules homogènes et sphériques est presque totalement polarisée;

2° Les suspensions de sulfate de baryum sont obtenues par précipitation de solutions de sulfate de potassium par un excès (2,5 fois la quantité théorique) de solution de chlorure de baryum, à  $p_n = 1,7$ .

En partant d'un même précipité de sulfate de baryum de concentration  $0,47 \text{ mg/cm}^3$  et en le diluant dans l'eau distillée jusqu'à la concentration de  $0,015 \text{ mg/cm}^3$ , on constate que l'intensité de la lumière diffusée est proportionnelle à la concentration et que le facteur de dépolarisation croît linéairement avec la concentration (limites extrêmes pour  $c = 0,232$  et  $0,135$ ). Ces résultats sont analogues aux précédents.

Si l'on fait maintenant varier la concentration d'une suspension de sulfate de baryum par mélange de réactifs plus ou moins dilués au préalable (limites  $0,19$  à  $0,023 \text{ mg/cm}^3$ ). Dans ces limites, l'intensité de la lumière diffusée est sensiblement proportionnelle à la concentration; par contre, le facteur de dépolarisation *augmente très rapidement avec la dilution*; il passe de  $0,282$  pour la concentration la plus forte à  $0,644$  pour la concentration la plus faible. Résultat inverse du précédent.

Pour une même concentration du sulfate de baryum ( $c = 0,06 \text{ mg/cm}^3$ ) obtenue en partant de réactifs de concentrations différentes (solutions de sulfate de potassium N/10 à N/2000) les mesures montrent que l'intensité de la lumière diffusée est très variable (de  $6,1$  à  $16,6$ ); de même le facteur de dépolarisation varie de  $0,499$  à  $0,114$ . Ces variations sont liées à l'aspect microscopique du précipité. Celui-ci, en effet, présente des formes différentes selon la concentration des réactifs d'obtention: petits cristaux tabulaires ( $3$  à  $5 \mu$ ), grosses macles cristallines ( $6$  à  $20 \mu$ ), grains de sable ( $1 \mu$ ).

Ces premiers essais montrent combien les dosages néphélométriques peuvent être sujet à des erreurs graves, la forme des particules intervenant dans la diffusion de la lumière.

#### *Action du gaz sulfureux sur le magnésium*; par M. P. RÉMY-GENNETÉ.

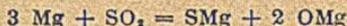
On sait que le magnésium enflammé introduit dans une atmosphère de gaz sulfureux continue à y brûler. Cette expérience de cours classique réussit assez mal avec un ruban de magnésium, très bien, par contre, avec de la poudre de magnésium préalablement enflammée dans un têt en terre.

L'auteur s'est demandé à quelle température commence la réduction du gaz sulfureux par le magnésium et il a cherché à la déterminer au moyen de la technique déjà utilisée dans des travaux antérieurs (voir ce bulletin, avril 1939, p. 613).

Le métal est donc redistillé dans le vide et condensé sur un réfrigérant en quartz; le magnésium vierge de tout contact avec l'air est exposé *in situ* à l'action du gaz sulfureux pur et sec; l'eau du réfrigérant a été enlevée et un couple de nichrome a été placé dans l'intérieur du réfrigérant. Dès l'introduction du gaz sulfureux, on constate un léger mouvement thermique et, dès la température ordinaire, se manifeste une absorption. Pour un poids de  $8 \text{ g}$  de magnésium, on constate une absorption de  $6 \text{ cm}^2$ ,  $7$  en  $10$  minutes,  $40 \text{ cm}^2$  en  $4$  heures: phénomène de surface qui est presque toujours de règle avec les métaux redistillés dans le vide.

Si maintenant le magnésium est chauffé progressivement, on observe une réaction vive et une absorption totale instantanée du gaz sulfureux remplissant l'appareil. Le couple indique alors une température de  $295^\circ$ . Ainsi donc, il y a réduction vive du gaz sulfureux par le magnésium aux environs de  $295^\circ$ .

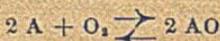
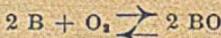
Le magnésium se combine à l'oxygène et au soufre en donnant du sulfure et de la magnésie.



Un dosage du soufre a permis de se rendre compte que tout le soufre de l'anhydride sulfureux se retrouve à l'état de sulfure.

#### *Théorie du couple catalyseur en catalyse hétérogène*; par Léon GAY et Raymond LAUTIÉ.

Les auteurs s'efforcent d'élucider le mécanisme de la catalyse hétérogène d'une réaction entre constituants gazeux, avec catalyseur solide. Ils établissent leur « théorie du couple catalyseur » en prenant comme exemple, les catalyseurs d'oxydo-réduction à phases solides (B-BO) qui permettent l'oxydation de (A) suivant les trois réactions d'équilibre:



A moins de frottements chimiques trop énergiques, la catalyse se poursuit *sûrement* tant que les pressions des gaz en réaction n'égalent pas celles pour lesquelles l'un des deux équilibres où le couple catalyseur intervient, serait le premier atteint. Au point de vue de la règle de Berthollet ou mieux de l'Energétique, les deux phases B et BO coexistent seulement le long de la courbe frontière des domaines de stabilité de chacune des deux phases. Une phase solide pratiquement pure est susceptible d'exercer une action catalytique notable quand elle acquiert, dans les conditions considérées, un état suffisamment voisin de celui qui correspond à son équilibre avec une seconde phase solide. L'action catalytique de la phase solide restée stable, n'est épuisée que bien au delà du moment où est atteint l'un des deux équilibres du couple avec les constituants gazeux en réaction. En particulier, dans un intervalle de températures situé de part et d'autre de celle définie par l'intersection des trois courbes représentatives des trois systèmes précités, ce solide peut être un catalyseur complet dont l'action se poursuit tant que l'équilibre définitif d'oxydation de A n'est pas atteint. Hors de cet intervalle, il se comporte comme un catalyseur incomplet.

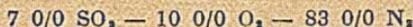
Cette théorie concilie les théories chimiques basées sur l'absorption et les théories physiques de l'adsorption, grâce à l'introduction de la notion de structure privilégiée localisée dans la couche de passage entre le catalyseur solide et l'atmosphère qui l'entoure.

*Classement chimique des divers catalyseurs solides;*  
par LÉON GAY et RAYMOND LAUTIÉ.

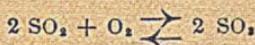
Les auteurs ont appliqué leur « théorie du couple catalyseur » au choix des catalyseurs d'oxydation de l'anhydride sulfureux. L'emploi systématique de leur relation générale :

$$\log K_p = \Delta N (7,5) \pm 1,5 - \frac{Q_p}{4,6 \cdot T}$$

entre la constante d'équilibre  $K_p$  à pression constante, exprimée en atmosphère, et la quantité de chaleur absorbée  $Q_p$  par la réaction à la température absolue  $T$ , avec  $\Delta N$  représentant l'accroissement de molécules gazeuses, leur a permis de déterminer les conditions d'équilibre entre les divers couples considérés et l'atmosphère gazeuse de composition initiale :



dans laquelle l'équilibre :



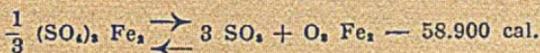
est pratiquement réalisé sous une atmosphère et en particulier de calculer avec une approximation suffisante leurs températures privilégiées d'équilibre. En confondant ces dernières avec les températures optima de catalyse, on classe les couples catalyseurs d'après les chaleurs de réaction  $Q_p$  des équilibres, qu'ils donnent avec les constituants  $\text{O}_2$ ,  $\text{SO}_2$  ou  $\text{SO}_3$ . L'étude des conditions de stabilité et de métastabilité de ces divers équilibres indique ceux qu'on peut retenir. Un tel classement a été effectué sur des couples d'oxydo-réduction du type (B-BO); du type sulfate-oxyde; du type sulfate-sulfate. Par contre, ceux dans lesquels interviennent un sulfite (sulfite et oxyde ou sulfite et sulfate) doivent être éliminés. Ce classement ne concorde que de loin avec celui déduit de l'expérience. Les graves discordances constatées s'expliquent par la formation des complexes.

*La chimie de la catalyse, chimie des complexes;*  
par LÉON GAY et RAYMOND LAUTIÉ.

Étudiant l'oxydation de l'anhydride sulfureux en présence du fer, les auteurs montrent la discordance manifeste qui existe entre les tensions de dissociation du sulfate ferrique calculées à partir de

$$\log P (\text{SO}_3) = 7,5 \pm 1,5 - \frac{58.900}{T}$$

d'après l'équilibre :



et celles déterminées directement :

$$\log P (\text{SO}_3) = 6,39 - \frac{31.000}{T}$$

indiquant à 600° un rendement d'environ 75 O/O, en accord avec la pratique indus-

trielle qui admet 73 0/0 vers 610°. Il se forme donc non pas le sulfate et l'oxyde ferrique mais un sulfate et un complexe : un sous sulfate  $m\text{SO}_3, n\text{O}, \text{Fe}_2$  avec  $\frac{m}{n} < 3$ . L'étude chimique des sulfates ferriques conduit à  $0,5 < \frac{m}{n} < 2,5$ . Les conclusions sont analogues pour les composés du vanadium, du chrome et du platine, avec en plus la possibilité de solutions solides qui accentuent l'activité des catalyseurs.

En résumé, la Chimie de la Catalyse doit être rattachée à celle des complexes.

*Hydrolyse du chlorure d'aluminium et du sulfate d'aluminium;*  
par MM. E. CARRIÈRE et Pascal FAURE.

Voir le Mémoire du *Bulletin*.

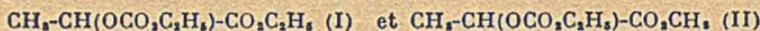
SÉANCE DU 23 AVRIL 1942.

Présidence de M. VIÈLES, président.

*Esters alcoxycarbonyllactiques;* par M. Pierre VIÈLES.

Par condensation de l'acide lactique et du chlorocarbonate de méthyle dans le chloroforme, en présence de diméthylaniline, E. FISCHER et H. O. L. FISCHER ont obtenu l'acide méthoxycarbonyllactique (ou propanoïque-oxy-2-méthanoate de méthyle (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 47, 777).

L'auteur a préparé des dérivés analogues par combinaison des esters lactiques sodés avec le chlorocarbonate d'éthyle, dans l'éther anhydre et, en particulier les combinaisons :



à partir des lactates d'éthyle ou de méthyle *d. l.* et *d (-)*.

$$\text{Composé (I) : } E_{25} = 126^\circ \quad d_{18} = 1,084 \quad n_{18}^D = 1,4117 \quad A_{18} = 33,7 \frac{\text{dynes}}{\text{cm}}$$

$$[\alpha]_D^{18} = 15^\circ,65 \quad \frac{\alpha_1}{\alpha_V} = 0,891 \quad \frac{\alpha_1}{\alpha_V} = 1,607 \quad \text{P. rot. mol. } [M]_V^{18} = -8^\circ,24$$

$$\text{Composé (II) ; } E_{25} = 128^\circ \quad d_{18} = 1,073 \quad n_{18}^D = 1,4140 \quad A_{18} = 33,0 \frac{\text{dynes}}{\text{cm}}$$

$$[\alpha]_D^{18} = -45^\circ,96 \quad \frac{\alpha_1}{\alpha_V} = 0,8903 \quad \frac{\alpha_1}{\alpha_V} = 1,599 \quad [M]_V^{18} = -26^\circ,11$$

Les données polarimétriques relatives aux esters actifs, rapprochées de celles concernant les diesters méthylidglycoliques ou dilactyliques (*Bull. Soc. Chim. (V)*, 3, 937) montrent que, pour tous ces esters, la dispersion rotatoire conserve sensiblement la même valeur. Par contre, les pouvoirs rotatoires moléculaires des dérivés ci-dessus décrits ne peuvent être reliés à ceux des méthylidglycolates correspondants par application de règles de superposition.

*Sur l'obtention du l-cyclohexanoyl 1-méthylaminoéthane;* par M<sup>lle</sup> Germaine CAUQUIL.

La méthode Darzens et Rost (*C. R.*, 153, 772) appliquée à l'action du chlorure de cyclohexylmagnésium sur le chlorure de propionyle agité et refroidi à -10° a donné l'éthylcyclohexylcetone avec un bon rendement. (Eb., = 84°-85°;  $D_{15}$ , 0,9415;  $n_{15}^D = 1,45653$ ; semicarbazone F = 150°; oxime F = 73°).

La méthode de Blaise au propionitrile s'est révélée inférieure, le rendement étant environ le 1/5° du précédent.

Sharwin (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 30, 2864) avait déjà obtenu ce composé à partir du zinc-éthyle et du chlorure d'hexahydro benzoyle.

L'éthylcyclohexylcetone ou l-cyclohexanoyl éthane réagit en solution benzénique avec le brome pour donner le l-cyclohexanoyl-1-bromoéthane liquide dont les vapeurs irritent les muqueuses (Eb., = 115° avec commencement de décomposition).

La méthylamine réagit avec le dérivé bromé en donnant le l-cyclohexanoyl 1-méthylamino-éthane. Cette base se résinifie assez rapidement plusieurs de ses sels sont huileux : chlorhydrate, acétate, benzoate, etc.

Le tartrate neutre F = 177° a pu être isolé et purifié par cristallisation dans l'alcool. L'étude de ses produits d'hydrogénation est en cours.

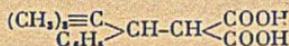
*Synthèse de l'acide  $\beta$ -pseudobutylhydrocinnamique;*  
par M<sup>lle</sup> Germaine CAUQUIL et M. G. TSATSAS.

L'obtention des deux stéréoisomères de l'acide  $\beta$ -pseudobutylcinnamique a amené les auteurs à effectuer la synthèse de l'acide  $\beta$ -pseudobutylhydrocinnamique qui permettra d'identifier définitivement les composés précédemment isolés.

Le magnésien du chlorure de butyle tertiaire réagit avec l'aldéhyde benzoïque (Lepin) pour donner le phényl-pseudobutyl-carbinol, dont l'ester bromhydrique en solution alcoolique réagit avec le malonate d'éthyle sodé et donne avec un très bon rendement l' $\alpha$ -pseudobutylbenzyl-malonate d'éthyle :

$E_1 = 180^\circ-182^\circ$ ;  $D_4^{20} = 1,0495$ ;  $n_D^{20} = 1,4942$ ; RM: calculé = 85,03, trouvé = 84,90

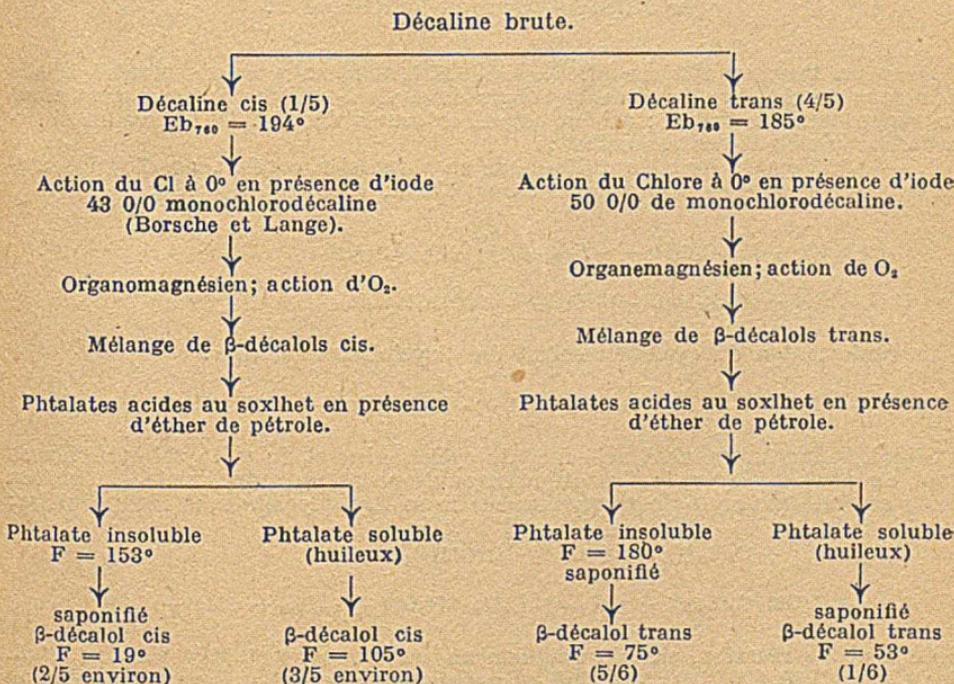
Par saponification de ce composé on obtient un solide blanc, cristallisé en aiguilles  $F = 145^\circ$ ; décomposition  $150^\circ$ , qui est l'acide  $\alpha$ -pseudobutylbenzylmalonique



Après décarboxylation à  $150^\circ$  on a l'acide  $\beta$ -pseudobutylhydrocinnamique  $F = 111^\circ$ , anilide  $F = 198^\circ$  (par projections).

*Préparation et séparation des quatre décalols stéréoisomères;*  
par M<sup>lle</sup> Germaine CAUQUIL et M. G. TSATSAS.

1° A partir de la décaline brute la préparation et la séparation peuvent être schématisées de la manière suivante :

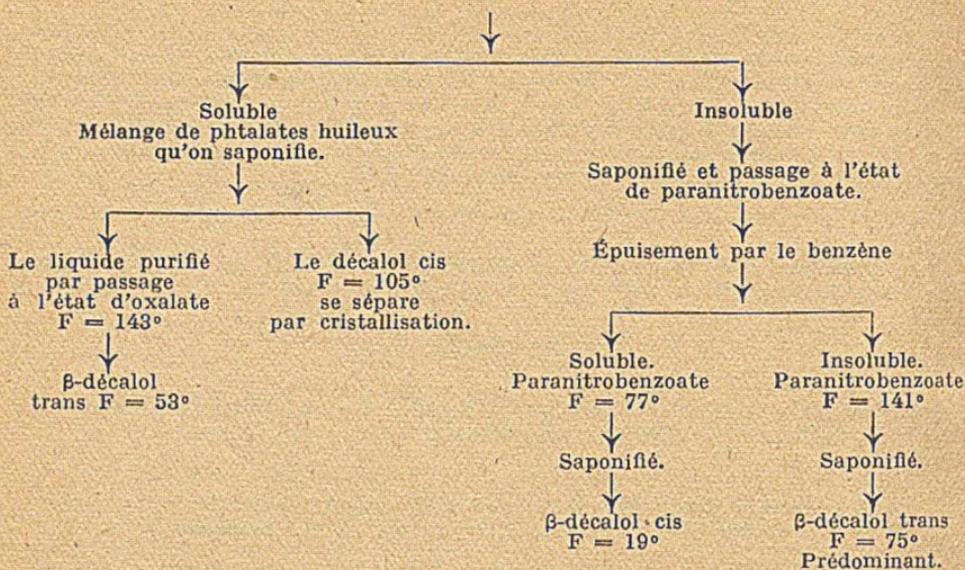


2° Par hydrogénation catalytique du  $\beta$ -naphtol.

M. le chanoine PALFRAY dans une note aux *C. R.* (1938, 206, 1976) donne les résultats qu'il a obtenus par hydrogénation catalytique du  $\beta$ -naphtol; dans une première phase vers  $60^\circ$  il obtient du tétralol; dans une deuxième phase vers  $125^\circ$  le tétralol est transformé en  $\beta$ -décalol (mélange) d'où il sépare le  $\beta$ -décalol trans  $F = 105^\circ$ .

M. le chanoine PALFRAY ayant eu l'obligeance de nous hydrogéner un kg de  $\beta$ -naphtol, nous avons essayé de séparer les isomères restant dans la fraction huileuse, afin d'augmenter la matière première qui nous est nécessaire pour des recherches ultérieures.

Le liquide incristallisable est transformé en phtalate acide que l'on épuisse par l'éther de pétrole :



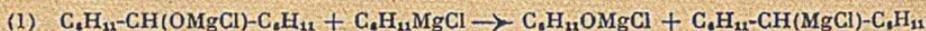
Sur les propriétés réductrices du chlorure de cyclohexylmagnésium;  
par M. MOUSSERON et R. GRANGER.

Dans un travail antérieur (*C. R.*, 1937, 204, 986) nous avons montré le rôle réducteur du chlorure de cyclohexylmagnésium vis-à-vis des composés présentant un groupement carbonyle: acides, esters, chlorures d'acide. De nouvelles observations complètent ces recherches:

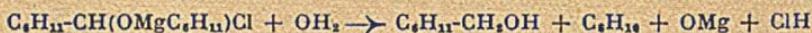
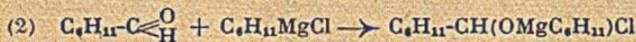
I. — L'action du formiate d'éthyle sur ce magnésien conduit au dicyclohexylcarbinol (SABATIER et MAILHE, *Bull. Soc. Chim.*, 1905, (3), 33, 79):



mais également à du cyclohexanol et du dicyclohexylméthane:



Simultanément, prennent naissance du cyclohexène et du méthylol cyclohexane dont on peut expliquer la formation en envisageant un autre mode de fixation de la seconde molécule de magnésien sur le méthylalicyclohexane intermédiaire:



Ce type de réaction, signalé uniquement par BOUSSER et M<sup>lle</sup> VAUGIN (*Bull. Soc. Chim.*, 1930, (4) 47, 992) conduit au camphanecarbinol et au bornylène lorsqu'on met en présence le magnésium du chlorhydrate de pinène et l'ester formique et, dans ce cas particulier, la réaction normale disparaît totalement.

Dans les mêmes conditions, l'orthoformiate d'éthyle ne donne pas lieu à la formation de méthylolcyclohexane, l'aldéhyde formé n'étant pas libre mais à l'état d'acétal. L'intensité de ces réactions secondaires (1) et (2) en fonction de la température a été évaluée par rapport à la réaction principale supposée quantitative.

Température	Réaction (1)	Réaction (2)
— 10°	5 0/0	8 0/0
+ 35°	20 0/0	5 0/0
+ 110°	20 0/0	3 0/0

Pour opérer à + 110°, l'éther a été remplacé par le toluène et le formiate d'éthyle par l'ester cyclohexylique.

La température favorise donc considérablement la réaction (1) et modifie peu la seconde réaction qui subit même un ralentissement.

II. — Les propriétés réductrices du magnésien se manifestent avec moins de netteté vis-à-vis de l'acétate d'éthyle, mais on observe l'apparition d'acétate de cyclohexyle; celui-ci trouve son origine dans une double décomposition entre l'ester éthylique et le dérivé magnésien du cyclohexanol résultant de l'oxydation partielle du chlorure de cyclohexylmagnésien.



III. — Avec le benzaldéhyde, le magnésien donne à côté du phénylcyclohexylcarbinol et de l'alcool benzylique déjà signalés, du phénylcyclohexylméthane  $\text{Eb}_{10} = 135^\circ$  par une réaction de désoxydation identique à la réaction (1).

*Sur la dicyclohexylcarbinamine et la phénylcyclohexylcarbinamine;*  
par M. MOUSSERON et R. GRANGER.

Ces deux amines bicycliques inconnues jusqu'ici ont été préparées par hydrogénation au moyen de l'alcool absolu et du sodium en très grand excès des oximes de la dicyclohexylcétone F. 161° (NEUNHOEFFER, *Ann.*, 1934, 509, 115-130) et de la phénylcyclohexylcétone F. 157° (SABATIER et MAILHE, *Bull. Soc. Chim.* (3), 1905, 33, 78).

Les bases purifiées par entraînement à la vapeur d'eau en milieu acide, puis en milieu alcalin, sont enfin rectifiées sous pression réduite. Un dosage alcalimétrique a établi leur pureté absolue.

Dicyclohexylcarbinamine  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-CH(NH}_2\text{)-C}_6\text{H}_{11}$  :  $\text{Eb}_{10} = 141^\circ$ ;

$d_{20} = 0,931$ ;  $n_D^{25} = 1,4935$ ; R.M. calculée = 61,25; R.M. trouvée = 60,78;

Phénylcyclohexylcarbinamine  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH(NH}_2\text{)-C}_6\text{H}_{11}$  :  $\text{Eb}_{10} = 140^\circ$ ;

$d_{20} = 0,993$ ;  $n_D^{25} = 1,5352$ ; R.M. calculée = 59,85; R.M. trouvée = 59,85.

*Chlorhydrates.* — Peu solubles dans l'eau, ils s'insolubilisent lorsque on fait agir l'acide chlorhydrique dilué sur l'amine. On les purifie par recristallisation dans l'eau :

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-CH(NH}_2\text{)-C}_6\text{H}_{11}$ , ClH : aiguilles F = 215°.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH(NH}_2\text{)-C}_6\text{H}_{11}$ , ClH, 2OH<sub>2</sub> : aiguilles soyeuses se sublimant sans fondre.

*Tartrates acides d.* — Ils prennent naissance par mélange de solutions de quantités équimoléculaires d'acide et d'amine dans l'alcool éthylique absolu. Le sel de la dicyclohexylcarbinamine se présente en fines aiguilles F = 174°-175°;  $[\alpha]_{D,20} = + 12^\circ,1$ ;  $[\alpha]_{D,17} = + 10^\circ,9$ ; celui de la phénylcyclohexylcarbinamine *d.-l.* n'a pas été isolé, mais permet le dédoublement de la base actuellement en cours.

*Dérivés benzoylés.* — Ils sont obtenus par action du chlorure de benzoyle sur les amines; celui de la dicyclohexylcarbinamine se présente en aiguilles soyeuses F = 207° tandis que celui de la phénylcyclohexylcarbinamine cristallisé en longs prismes F = 164°.

*Désamination nitreuse.* — L'action du nitrite de sodium sur une solution chlorhydrique de la dicyclohexylcarbinamine portée vers 80° donne naissance au dicyclohexylcarbinol (phényluréthane F = 153°) tandis que Ruzicka et Brugger (*Helv. Chim. Acta*, 1926, 9, 399) avaient constaté que l'aminométhylcyclohexane conduisait au cycloheptanol. La présence du radical cyclohexyle semble donc entraver la réaction par extension de cycle.

*Sur divers acides-éthers cyclaniques;* par M. MOUSSERON et G. GRANGER.

Nous avons repris dans cette étude le mode de préparation indiqué par SOMMELET (Thèse Sciences, Paris, 1906) en traitant un alcoolate de sodium par l'acide monocarboxétique en milieu xylénique, en ayant soin d'opérer au bain d'huile vers 140° et en utilisant une proportion double d'alcoolate; après extraction des produits neutres par l'éther, puis des produits acides après addition d'acide sulfurique, on isole toute une série d'oxyacides et d'esters appartenant aux cycles C<sub>6</sub> et C<sub>7</sub> ou dérivant du noyau naphthalène tétra ou décahydrohydrogéné.

L'acide  $\alpha$ -bromopropionique a permis d'aboutir à quelques corps nouveaux, alors que l'acide  $\beta$ -bromopropionique ne conduit à aucune condensation; notons que les esters ne permettent pas d'obtenir les oxyesters dans les mêmes conditions.

Dans la série alicyclique, seul le cyclohexyloxyacétate d'éthyle avait été obtenu par PALFRAY (*Bull.* (4), 1928, 43, 900) par une voie détournée; les aldéhydes correspondants ont été étudiés par ROTBART (*Ann. Chim.*, 1934, 439).

	Eb	$d_b^{25}$	$d_b^{25}$
Acide cyclopentylthioacétique ..	147° ( 11 mm)	1,4610	1,115
ester méthylique .....	198° (760 mm)	1,4430	1,045
chlorure .....	96° ( 16 mm)	1,4598	1,124
amide.....	F = 107°		
anhydride.....	190° ( 15 mm)		
Acide cyclopentylthioacétique ...	148° ( 25 mm)	1,4530	1,065
ester méthylique .....	170° (760 mm)	1,4402	0,997
Acide cyclohexylthioacétique.....	165° ( 25 mm)	1,4691	1,087
ester méthylique .....	110° ( 18 mm)	1,4510	1,033
chlorure .....	105° ( 20 mm)	1,4675	1,105
amide.....	F = 94°		
anhydride.....	203° ( 15 mm)	1,4723	1,051
Acide (méthyl-1-cyclohexyl) oxy-			
acétique .....	F = 76°		
Acide (méthyl-2-cyclohexyl) oxy-			
acétique .....	152° ( 11 mm)	1,4644	1,070
ester méthylique .....	222° (760 mm)	1,4482	1,013
Acide (méthyl-3-cyclohexyl)-oxy-			
acétique .....	154° ( 11 mm)	1,4630	1,058
Acide (méthyl-4-cyclohexyl) oxy-			
acétique.....	F = 40°		
Acide tétrahydronaphtyl oxyacé-			
tique .....	F = 118°		
Acide décahydronaphtyl oxyacé-			
tique .....	F = 93°		
ester méthylique .....	165° (15 mm)	1,4748	1,030
chlorure .....	145° (15 mm)	1,4892	1,089
amide.....	F = 138°		

Parallèlement, nous avons envisagé la préparation d'acides sulfurés selon la technique de RAMBERG (*Ber.*, 40, 2588) par action du monochloracétate de sodium sur le mercaptide de sodium.

	Eb	$d_b^{25}$	$d_{25}$
Acide cyclopentylthioacétique....	140° (25 mm)	1,5110	1,1420
Acide cyclohexylthioacétique ...	160° (25 mm)	1,5191	1,1487
ester méthylique .....	246° (760 mm)	1,4943	1,093
chlorure .....	94° ( 15 mm)	1,5159	1,1360
amide.....	F = 56°		

#### Etude de quelques acides cétoniques alicycliques; par M. MOUSSERON.

Nous avons examiné le composé de condensation du bromacétate d'éthyle sur la cyclohexanone sodée à l'amidure de sodium, permettant d'obtenir le glycide isolé par DARZENS et LEFÉBURE (*C. R.*, 1906, 142, 714), l'époxy-1.4-éthylate d'éthyle cyclohexane; de même par action de l' $\alpha$ -bromopropionate d'éthyle on sépare le méthyl-1-époxy-1.1-éthylate d'éthyle cyclohexane de DARZENS (*C. R.*, 1907, 144, 1123); la condensation du bromacétate d'éthyle sur la décalone sodée fournit avec un excellent rendement le glycide correspondant de DARZENS et LEROUX (*C. R.*, 1912, 154, 1812).

Nous avons repris l'obtention de l'acide méthyl-4-cyclohexanone-3-carboxylique par carbonatation de la méthyl-3-cyclohexanone active; on isole uniquement cet acide présentant des constantes voisines de celles fournies par GARANER, PERKIN et WATSON (*J. Chem. Soc.*, 97, 1768) : F (inst.) = 115°,  $[\alpha]_{D_{25}} = + 88^{\circ}, 0$ ,  $[\alpha]_{D_{25}} = + 95^{\circ}, 0$ ,  $[\alpha]_{D_{25}} = + 118^{\circ}, 5$  (alcool,  $c = 4$  0/0).

La carbonatation totale ou partielle, décrite par VAVON et RIVIÈRE (*C. R.*, 1941, 213, 1016) pour les acides camphanecarboniques, prouve qu'il ne se forme qu'un seul des stéréoisomères.

La préparation du méthyl-4-cyclohexanone-3-carbonate d'éthyle active a été réalisé selon KOTZ et HESSE (*Ann.* 1905, 342, 321) par action de l'oxalate d'éthyle sur la cétone en présence d'éthylate ou mieux d'amidure de sodium; la distillation fractionnée conduit en tête à un composé contenant 8 0/0 d'énol (technique aux magnésiens) réagissant avec le réactif de ZAPPI, puis à un dérivé moins riche en énol (2 0/0)  $Eb_{15} = 119^{\circ}$ ,  $n_D^{25} = 1,4744$ ,  $d_{25} = 1,035$ ;  $[\alpha]_{D_{25}} = + 119^{\circ}, 4$ ; le spectre Raman, avec les raies en  $cm^{-1}$ : 1372-1441-1460-1625-1661, rapproche cet ester cétonique de l'acétylacétate d'éthyle.

La décalone-2-carbonate d'éthyle-3 a été obtenue à partir de la décalone-2 sodée à l'amidure (oxydation chromique du décalol-2, F = 75°) :  $Eb_{15} = 163^{\circ}$ ;  $n_D^{25} = 1,4926$ ,  $d_{25} = 1,065$ .

Par action de l'alcool amylique et du sodium à chaud, on isole après fractionnement l'acide cyclohexane acétique-1-propionique-2, F = 107°-108°, p arouverture d'un des cycles.

Notons que l'action du malonate d'éthyle sur le chloro-2-cyclohexanol fournit

uniquement l'époxycyclohexane, avec régénération du malonate d'éthyle, sans aucune condensation. De même la chloro-2-cyclohexanone ne conduit pas à un produit défini.

*Acide méthyl-3-pimélique actif et quelques dérivés; par M. MOUSSERON.*

Cet acide a été préparé selon la technique de EIHORN et de ses collaborateurs (*Ann.*, 295, 180; *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 34, 3793) par action du sodium en présence d'alcool amylique sur le méthyl-4-cyclohexanone-3-carbonate d'éthyle active isolé précédemment; après purification, par passage à l'ester éthylique suivi de saponification, on isole l'acide méthyl-3-pimélique actif, dont les constantes optiques se rapprochent de celles de l'acide méthyl-3-adipique.

$$F = 40^\circ \quad [\alpha]_{589} = + 7,35, \quad [\alpha]_{579} = + 7,65; \quad [\alpha]_{544} = + 8,70 \text{ (eau, } C = 2,4 \text{ 0/0)}$$

$$[\alpha]_{579} = + 8,62; \quad [\alpha]_{544} = + 9,78 \text{ (alcool } 100^\circ, C = 4,3 \text{ 0/0)}$$

Le sel de sodium a pu être isolé et présente un pouvoir rotatoire  $[\alpha]_{544} = + 7,50$  ( $c = 5 \text{ 0/0}$ ).

Divers esters ont été obtenus, afin d'examiner leur pouvoir rotatoire moléculaire qui tend vers une limite.

	Eb <sub>11</sub>	d <sub>11</sub>	n <sub>D</sub> <sup>25</sup>	[α] <sub>579</sub>	[α] <sub>544</sub>	[M] <sub>544</sub>
Ester méthylique ...	135°	1,015	1,4317	+ 4,63	+ 5,26	+ 10,62
Ester éthylique.....	152°	0,979	1,4309	+ 3,13	+ 3,55	+ 8,16
Ester propylique-n ..	167°	0,965	1,4300	+ 2,70	+ 3,06	+ 7,90

Le dichlorure ne peut être préparé sous une forme pure; il présente un point d'ébullition sous 15 mm voisin de 150°.

La diamide séparée après action de l'ammoniaque sur l'ester est recristallisé dans le benzène :

$$F = 135^\circ\text{-}136^\circ \quad [\alpha]_{544} = + 10,70 \quad [\alpha]_{579} = + 9,45 \text{ (eau, } c = 4 \text{ 0/0)}$$

*Sur certains composés acétyléniques alicycliques actifs; par M. MOUSSERON.*

Il existe peu de représentants acétyléniques actifs; aussi nous nous sommes attachés à préparer quelques carbures alicycliques à triple liaison.

Le méthyl-3-cyclohexyl propyne actif, produit de départ, a été obtenu selon la technique indiquée par BOURGUEL (*Ann. Chim.* (10), 1925, 3, 231) par action de l'amidure de sodium sur le méthyl-3-cyclohexylbromopropène, lui-même préparé par addition de dibromo-2.3-propène au méthyl-3-chlorocyclohexylmagnésium. Il est rappelé que les méthyl-3-chlorocyclohexanes stéréoisomères sont obtenus par action de l'acide chlorhydrique ou du pentachlorure de phosphore sur le méthyl-3-cyclohexanol (M. MOUSSERON et R. GRANGER, *C. R.*, 1938, 206, 1486); les carbures alicycliques stéréoisomères sont eux-mêmes séparés totalement par distillation fractionnée avec une colonne de 1 m 50 de hauteur.

Par sodation et méthylation à l'aide du sulfate de méthyle on obtient le méthyl-3-cyclohexyl-3-butyne; ce dernier chauffé à 160° en présence d'amidure de sodium selon BOURGUEL conduit au carbure acétylénique vrai.

Nous réservons la lettre A aux composés provenant du dérivé chloré issu de l'action de ClH et présentant vraisemblablement la structure cis, la lettre B correspondant à l'autre stéréoisomère.

	Eb <sub>11</sub>	d <sub>11</sub>	n <sub>D</sub> <sup>25</sup>	[α] <sub>544</sub>	α <sub>544</sub> /α <sub>579</sub>
Méthyl-3-cyclohexyl propyne A..	74°	0,850	1,4606	- 8,35	1,138
Méthyl-3-cyclohexyl propyne B..	78°	0,847	1,4585	- 4,72	1,138
Méthyl-3-cyclohexyl butyne A..	94°	0,855	1,4685	-11,87	1,139
Méthyl-3-cyclohexyl butyne B..	98°	0,852	1,4654	- 6,71	1,139
Méthyl-3-cyclohexyl butyne B..	92°	0,850	1,4573	- 7,74	1,138

Il nous a été possible de séparer le méthyl-3-cyclohexyl-butynoïque B actif par sodation à l'amidure de sodium du méthyl-3-cyclohexyl propyne B et carbonatation; les esters méthylique et éthylique ont également été isolés; signalons que le chlorocarbonate d'éthyle agissant sur le dérivé sodé du carbure conduit directement à l'ester éthylique.

	Eb <sub>11</sub>	d <sub>11</sub>	n <sub>D</sub> <sup>25</sup>	[α] <sub>579</sub>	[α] <sub>544</sub>
Méthyl-3-cyclohexylbutynoïque .		0,970		-6,68	-7,63
Ester méthylique .....	150°	0,982	1,4761	-6,06	-6,92
Ester éthylique.....	165°	0,965	1,4751	-5,26	-6,00

De même à partir du méthyl-3-cyclohexyl- $\alpha$ -butyne B, on peut isoler le méthyl-3-cyclohexylpentynoate de méthyle :

$$d_{20} = 0,986; \quad n_D^{25} = 1,4730; \quad [\alpha]_{D_{20}} = -8,31; \quad [\alpha]_{D_{40}} = -9,47$$

SÉANCE DU 21 FÉVRIER 1942.

Présidence de M. CHAMBON, président.

Recherches sur le pentanetriol-1.3.5; par R. PAUL.

La préparation de ce triol à partir de la pyrone-4 (cf. L. BLANCHARD et R. PAUL, *C. R.*, 1935, 200, 1414), a été améliorée en utilisant la technique de Descudé pour l'ouverture des liaisons oxydiques.

La pyrone-4 est d'abord hydrogénée en époxy-1.5-pentanol-3; cet époxy-alcool, traité par le chlorure d'acétyle et le chlorure de zinc dans les conditions exposées à propos de la préparation des triols-1.4.5 (R. PAUL, *Bull. Soc. Chim.*, 1941, 8, 911) réagit seulement par sa fonction-alcool, en donnant l'ester acétique de l'époxy-1.5-pentanol-3.

$$(E_{b_{20}}: 86^{\circ}\text{-}87^{\circ} \quad D_{15}^{21} = 1.070 \quad N_D^{21} = 1.44059)$$

La rupture de la liaison oxydique ne se fait régulièrement que vers 140°; on obtient alors le diacétate du chloro-1-pentandiol-3.5.

$$(E_{b_{20}}: 161^{\circ}\text{-}162^{\circ} \quad D_{15}^{25} = 1.1431 \quad N_D^{25} = 1.44451)$$

L'hétérocycle est donc plus stable dans l'époxy-1.5-pentanol-3 que dans son isomère: l'époxy-1.4-pentanol-5; mais cette augmentation de stabilité doit être imputée uniquement à l'introduction d'un hydroxyle dans le noyau, et non à l'agrandissement du cycle puisque tétrahydropyranne, méthyl- $\alpha$ -tétrahydropyranne, tétrahydrofuranne et méthyltétrahydrofuranne réagissent avec une égale facilité sur le chlorure d'acétyle.

Du chlorodiacétate précédent, on passe aisément au triacétate du pentanetriol-1.3.5.

$$(E_{b_{20}}: 166^{\circ}\text{-}157^{\circ} \quad D_{15}^{41} = 1.124 \quad N_D^{41} = 1,43978)$$

par action de l'acétate de potassium à 150°. L'alcoolyse de cette triacétine au moyen du méthanol (à 1 0/0 de ClH) conduit au pentanetriol-1.3.5.

$$(E_{b_{20}}: 190^{\circ} \quad D_{15}^{95} = 1.141 \quad N_D^{95} = 1.47495)$$

Le rendement en triol, compté à partir de la pyrone initiale est de 72 0/0.

Du point de vue analytique, ce triol se différencie très nettement du glycérol et des autres triols linéaires en C<sub>5</sub>, au moyen des réactions de Denigès (cf. DELABY, *Ann. Chimie* (9), 1923, 19, 275): avec la codéine, l'acide salicylique et le gaïacol, on obtient une même coloration brun clair.

Sur le comportement biologique de l'homocystéine.

Continuant un ensemble de recherches sur le métabolisme du soufre, MM. C. FROMAGEOT et P. DESNUELLE ont étudié le comportement de l'homocystéine vis-à-vis d'une série de systèmes biologiques (bactéries, désulfurase du foie, organes broyés), en anaérobiose. Ils ont pu observer qu'avec les bactéries utilisées, alors que la cystéine donne naissance aux quantités habituelles de SH<sub>2</sub>, l'homocystéine ne donne lieu à aucun dégagement appréciable de ce corps; mais en revanche, avec les différents organes des animaux supérieurs (chien, rat), l'homocystéine donne lieu à une formation importante de SH<sub>2</sub>. La comparaison du comportement de l'homocystéine et de la cystéine vis-à-vis de mêmes organes et de préparations fermentaires différentes obtenues à partir de mêmes organes, montre que le ferment qui décompose l'homocystéine avec formation de SH<sub>2</sub> diffère de la désulfurase agissant sur la cystéine.

Il s'agit donc ici d'une homocystéine-désulfurase susceptible de fonctionner indépendamment de la cystéine-désulfurase.

Les auteurs indiquent l'intérêt que peuvent présenter ces différentes réactions pour expliquer, entre autres choses, la transformation de la méthionine en cystéine, qui a lieu couramment chez les animaux supérieurs.

*Action de l'iode sur les sels organiques de l'argent et du mercure;*  
par M. LEMARCHANDS et M<sup>l</sup><sup>le</sup> D. SAUNIER.

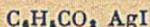
Une méthode indirecte de préparation des iodoxydes, composés d'addition de l'iode trouvés et décrits par nous (thèse 1939), est possible par l'action de l'iode sur les benzoates d'argent et de mercure, ainsi que sur les acétates de ces métaux.

La réaction de l'iode sur le benzoate d'argent au sein du benzène anhydre a été étudiée par M. Ch. PRÉVOST et ses élèves (1933-1941) en vue d'obtenir un complexe;



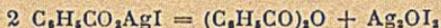
utilisé comme agent de synthèses organiques. Nous avons opéré dans d'autres conditions et étudié la réaction à un autre point de vue.

En maintenant le benzoate d'argent dans la vapeur d'iode à 45°, on obtient un solide pulvérulent, amorphe, jaune, stable à la température ordinaire, de formule :



Ce corps oxyde la solution chlorhydrique d'iodure de potassium l'iode libéré est égal à l'iode fixé sur le benzoate.

A 90° il se décompose en anhydride benzoïque caractérisé à l'état d'acide recueilli sous forme cristallisée, et en iodoxyde  $Ag_2OI_2$  caractérisé par les propriétés décrites dans notre thèse.



la quantité du corps  $Ag_2OI_2$  recueilli est celle prévue par cette équation.

L'acétate réagit de même, mais la dissociation accompagne la fixation, et on recueille directement à 40° le composé  $Ag_2OI_2$ .

Tout se passe comme si dans le sel  $C_6H_5CO_2 Ag$ , considéré comme provenant de l'addition de l'anhydride à l'oxyde basique  $(C_6H_5CO)_2O, Ag_2O$ , il y avait combinaison interne de l'iode à  $Ag_2O$ , l'anhydride pouvant être déplacé. Même mécanisme pour l'acétate.

Les sels de mercure réagissent de façon identique, mais on recueille  $HgOI_2$ , mélangé des produits de sa dissociation qui a lieu à plus basse température que pour  $Ag_2OI_2$ . Les composés intermédiaires  $(CH_3CO_2)_2 HgI_2$  et  $(C_6H_5CO_2)_2 HgI_2$  ont été isolés.

Des essais de généralisation avec les formiates et avec les sels : benzoates et acétates de plomb, de potassium et de sodium sont en cours.

---

Société chimique de France. Section de Lyon.

SÉANCE DU 28 MARS 1942.

Présidence de M. CHAMBON, président.

M. J. LICHTENBERGER annonce à la Section le décès de M. BATTEGAY, ancien directeur de l'École Supérieure de Chimie de Mulhouse, et retrace la carrière scientifique du défunt.

*Sur les groupes actifs de la cystéine désulfurase.*

Continuant ses recherches sur la cystéine désulfurase, M. FROMAGEOT, en collaboration avec M. GRAND, a étudié l'inhibition de la cystéine désulfurase par une série de substances diverses; parmi celles-ci, les réactifs caractéristiques du groupement cétone présentent une action extrêmement intense à des concentrations très faibles, de l'ordre de  $10^{-4}$  M.

D'autres substances, comme les acides  $\alpha$ -hydroxy, les acides aminés et notamment la sérine, exercent également une action inhibitrice très marquée.

Discutant la signification de ces phénomènes, les auteurs montrent qu'ils permettent de conclure à l'existence, dans la cystéine désulfurase, de trois groupes actifs et adjacents :  $CO, COO^-, NH_3^+$ , par l'intermédiaire desquels se fait l'union entre la cystéine et le ferment. Cette union implique, très probablement, la formation transitoire d'un dérivé du type thiosemiacétal.

*Sur l'iso-undécylamine.*

MM. DÆUVRE et J. L. COURTOIS ont préparé cette amine, qui est l'amino-2-undécane, en appliquant à la méthylnonylcétone la réaction de Leuckart, c'est-à-dire l'action du formiate d'ammonium. Ce sel employé en excès (4 fois la quantité théorique), est chauffé avec la cétone pendant plusieurs heures vers 180°; le dérivé formylé qui s'est formé est hydrolysé à l'aide de ClH. L'amine primaire, libérée par un alcali, correspond à un rendement de 40 0/0 environ. Elle présente les constantes ci-après :

$t_{b,11} = 104^{\circ}$ ;  $D_4^{15} = 0,792$ ;  $n_D^{15} = 1,4388$ ; tension superficielle  $\gamma_{17} = 28,6$  dyn/cm

Cette amine manifeste une activité capillaire marquée; dissoute à très faible concentration dans l'eau elle en abaisse fortement la tension superficielle: pour une concentration de 0,06 0/00,  $\gamma_{17} = 49$  dyn/cm; pour 0,24 0/00,  $\gamma_{17} = 31$  dyn/cm.

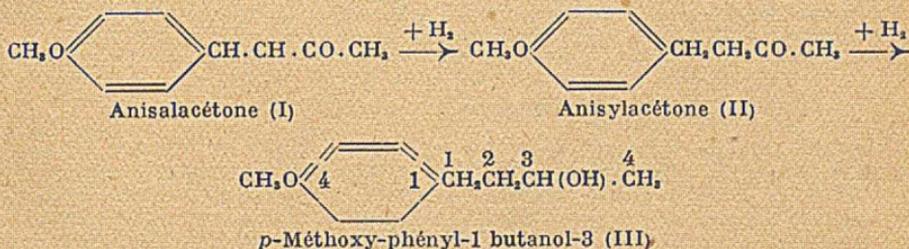
Le chlorhydrate de l'amine possède une activité capillaire moins accentuée: pour une solution aqueuse de concentration égale à 1,5 0/0,  $\gamma_{17} = 29$  dyn/cm; l'addition de ClH libre à la solution de chlorhydrate augmente même très légèrement la dépression de la tension superficielle.

## MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

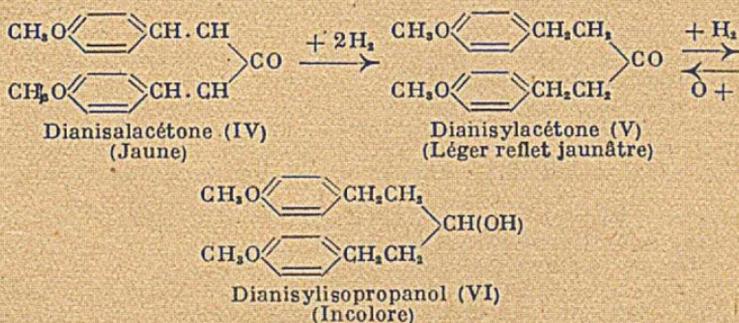
N° 86. — Dédoublément du *dl-p*-méthoxy-phényl-1 butanol-3 en ses composants optiquement actifs. Identification du stéréo-isomère lévogyre avec le méthylbétuligénol; par MM. Marcel DELÉPINE et Antonio SOSA (24.4.42).

Dans un travail précédent relatif à un glucoside de *Betula alba* L, le *bétuloside*, l'un de nous (6) a été amené à faire la synthèse de la série complète des alcools secondaires *p*-méthoxy-phényl-butyliques racémiques, en vue de fixer la constitution de l'aglycone (*bétuligénol*) dudit hétéroside. L'éther monométhylque du *bétuligénol* (*méthylbétuligénol*) étant l'isomère gauche de l'un de ces alcools, le *p*-méthoxy-phényl-1 butanol-3 (III), nous avons tenté et réalisé le dédoublément optique de ce dernier carbinol racémique de synthèse.

La préparation du *dl*-carbinol (III) débute avec celle d'un corps bien connu, l'anisalacétone (I); cette substance est ensuite hydrogénée :

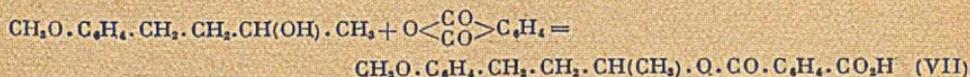


Si l'anisalacétone contient de la dianisalacétone (IV), ce qui arrive si elle n'a pas été purifiée par distillation, il se produit pendant l'hydrogénation deux autres corps, la dianisylacétone (V) et le dianisylisopropanol (VI) :



Dans cette série, on peut constater l'apparition de la couleur par remplacement du groupe CH(OH) par le chromophore CO (dianisylacétone), puis son renforcement par l'introduction des doubles liaisons conjuguées (dianisalacétone) (\*). Indiquons que le stade intermédiaire (V) n'a pas été atteint par hydrogénation, mais par oxydation du dianisylisopropanol (VI), ce qui permet d'isoler la dianisylacétone pure.

Le *dl-p*-méthoxy-phényl-1 butanol-3, une fois obtenu, est dédoublé en passant d'abord par son ester phtalique acide  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_6$  (VII) :



(\*) Quoique nous n'ayons pas étudié le phénomène de réversibilité chromatique, la dianisylacétone constitue peut-être un cas de *phototropie*; en effet, exposée à la lumière elle devient de couleur orangée et le point de fusion reste inchangé. Il est frappant de constater une architecture moléculaire rappelant celle du triphénylfulgide  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{CO} > \text{O}$  où Stobbe (1908) avait si bien étudié cette intéressante propriété photochimique découverte par Marckwald en 1899.

lequel est combiné avec une base active (brucine) qui sépare, avec un très bon rendement, l'isomère droit (peu soluble) du gauche (très soluble),  $C_{11}H_{20}O_2$ ,  $C_{22}H_{40}O_4N_2$  (VIII). La purification du diastéréo-isomère le moins soluble est une opération très aisée par recristallisation dans l'acétone. Par déplacement de la brucine de son *d*-sel, nous avons obtenu le *d*-phtalate acide correspondant et, par saponification de celui-ci, le *p*-méthoxy-phényl-1 butanol-3 dextrogyre.

L'inverse optique, le carbinol gauche, correspondant au produit naturel a été le plus difficile à préparer à l'état pur. C'est ainsi qu'ayant voulu le séparer sous forme d'un ester phtalique alcooloïdique cristallisé nous avons échoué avec la cinchonine et la quinidine (dextrogyres); ces bases ne nous ayant rien donné, c'est finalement la *l*-éphédrine qui nous a servi: le sel de *l*-éphédrine du phtalate gauche,  $C_{11}H_{20}O_2$ ,  $C_{10}H_{13}ON$  (IX) (diastéréo-isomère le moins soluble) se dépose à l'état cristallin et on peut le purifier sans trop de peine, dans l'acétate de méthyle contenant 15 0/0 de  $CH_3OH$ . De là, on passe à l'ester phtalique gauche puis au *l*-carbinol, comme dans le cas de l'isomère droit.

On a aussi préparé les phényluréthanes des carbinols racémique et actifs.

Ce dédoublement optique du *dl-p*-méthoxy-phényl-1 butanol-3 nous a donc permis d'établir d'une façon absolue l'identité du stéréo-isomère gauche et de l'éther méthylique du bétuligénol naturel, fait qui a été confirmé par l'identité optique des uréthanes et par le point de fusion du mélange.

Au cours de cette note nous donnons une technique améliorée pour la synthèse de l'ansalacétone; on y trouvera aussi la préparation et description de plusieurs autres substances dont la plupart ont été obtenues pour la première fois.

Nous avons rassemblé les constantes des principaux corps dans un tableau.

#### PARTIE EXPÉRIMENTALE

**Anisalacétone (I).** — Ce corps a été préparé pour la première fois par Einhorn et Grabfield (4) suivant la méthode que Claisen (2) avait utilisée auparavant pour la synthèse de la benzylidène-acétone. Quelques modifications ont été apportées par plusieurs auteurs au mode opératoire initial (6, p. 102) mais, malheureusement le rendement n'a pas toujours été très bon, à cause, en particulier, de la formation de dianisalacétone.

Nous avons étudié l'influence de quelques facteurs (température, temps, concentrations) sur la marche de la réaction et, après quelques tâtonnements, voici la technique qui nous a permis d'augmenter le rendement tout en simplifiant les manipulations (\*). Sur un mélange d'aldéhyde anisique (1 mol. = 136,1 g) + propanone (3 mol. = 220 cm<sup>3</sup>) + eau (100 cm<sup>3</sup>), refroidi vers - 5°, on verse peu à peu 50 cm<sup>3</sup> de  $HONa$  2*n*, dans l'espace de 3 heures (agitation interne) en laissant monter doucement la température jusqu'aux environs de 20°; l'ansalacétone se dépose ainsi dans le mélange réactionnel. On agite ensuite le tout dans une machine à secousses pendant 4 heures, à la température du laboratoire (20°). Après addition de 500 cm<sup>3</sup> d'eau, on filtre, lave et essore, puis l'ansalacétone est desséchée dans le vide, sur  $Cl_2Ca$ . Le produit ainsi directement obtenu (rendement = 96 0/0) fond à 71-72°.

Si l'on veut une ansalacétone tout à fait pure on la distille sous pression réduite avec cristallisation éventuelle dans  $CH_3OH$ : P. F. = 74°-74°,7. — Dans la fraction de queue on trouve la dianisalacétone (6 0/0 environ).

**Dianisylisopropanol (VI):**  $C_{11}H_{20}O_2$  (300,38). — Cet alcool a été obtenu par hydrogénation catalytique, en présence de nickel Raney, de la fraction de queue de l'ansalacétone distillée. Le carbinol passe vers 270°-276° sous 12 mm. Recristallisé dans éther de pétrole + alcool méthylique (1:1), il se présente en belles aiguilles blanches, dont le point de fusion est de 79°,5-80° (bloc Maquenne et tube capillaire, corr.). Cette substance est identique à celle issue de l'hydrogénation de la dianisalacétone pure: mêmes points de fusion de chacun de ces corps et du mélange; on a indiqué F = 80-81,05 (7).

Poids moléculaire (microcryométrie dans le camphre): Tr. 305; calc. 300.

Analyse. — Tr. 0/0: C = 75,4, H = 7,9. Calc. 0/0: C = 75,97, H = 8,05.

Le dianisylisopropanol réagit à froid avec le chlorure d'allophanyle.

**Allophanate** ( $CH_3O.C_6H_4.CH_2.CH_2$ )<sub>2</sub>CHO.CO.NH.CO.NH<sub>2</sub> =  $C_{21}H_{34}O_4N_2$  (386,42). — Après deux recristallisations dans l'alcool à 95°, ce dérivé se présente en forme de fines aiguilles microscopiques incolores, fondant à 136° (bloc) et à 137° (corr., t. cap.). — Azote (mikrokjeldahl): trouvé 7,3 0/0 au lieu de 7,25.

**Dianisylacétone (V):**  $C_{11}H_{20}O_2$  (298,36). — Cette cétone pourrait être préparée par hydrogénation ménagée de la dianisalacétone en arrêtant la fixation à deux molécules d'hydrogène (\*\*), mais nous avons préféré l'obtenir par un moyen inverse:

(\*) Voir par exemple: *Organic syntheses*, 1923, 3, 17.

(\*\*) Ce corps avait été déjà préparé par Borsche (1) en hydrogénant la dianisalacétone en présence de Pd colloïdal, mais le produit ainsi obtenu par cet auteur ne devait pas être tout à fait pur.

l'oxydation chromique de l'alcool correspondant (VI). Celui-ci (1,5 g) dissous dans du benzène (10 cm<sup>3</sup>) est agité à la température ordinaire avec 10 cm<sup>3</sup> d'une solution aqueuse d'anhydride chromique à 10 0/0: la température monte de 17° à 21° dans l'espace de 3/4 d'heure. Le mélange est chauffé à 50° pendant 1 heure de plus, sans arrêter l'agitation. Après acidification avec ClH (1 : 4) et épuisement à l'éther on lave la solution étherée avec HONa *n*/20, puis à l'eau. Après dessiccation, filtration et évaporation de la sol. étherée, on recueille 1,2 g de dianisylacétone que l'on recristallise dans l'alcool à 95°,5. Belles paillettes, d'un léger reflet jaunâtre, fondant à 55° (bloc) et 55,9°-56,4° (corr., t. cap.) (littérature: 52° (1); 54°-55° (7)).

**Oxime** (CH<sub>3</sub>O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.C: NOH = C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N (313,38). — La dianisylacétone réagit à chaud (en milieu potassique) avec le chlorhydrate d'hydroxylamine, en donnant une oxime. Fines aiguilles microsc., incolores (recrist. dans l'alcool à 80°), fondant à 105° (bloc) et 105°-106° (corr., t. cap.).

Azote (Kjeldahl), trouvé 4,5 0/0, calc. 4,47.

### dl-*p*-méthoxy-phényl-1 butanol-3 (III).

Cet alcool racémique a été préparé par hydrogénation catalytique de l'anisylacétone (ou de l'anisylacétoïne): en premier lieu en présence de Pd [Straus et Grindel (7)], puis de Pt-Fe [Faillebin (5)] et dernièrement par l'un de nous (6) en présence de nickel Raney platiné ou non, selon les données de Delépine et Horeau (3). Le point d'ébullition indiqué par les premiers auteurs est inexact; ils annoncèrent que le carbinol en question ne donnait pas d'uréthane. Après, on a obtenu deux dérivés, un acétate et un benzoate, tous les deux liquides. De notre côté l'un de nous avait décrit (6) ses caractères physicochimiques les plus importants; il avait aussi préparé son phényluréthane et ne l'avait obtenu que liquide (il l'est resté pendant trois ans même exposé aux grands froids); nous l'avons enfin eu à l'état cristallisé par ensemencement de sa solution méthylalcoolique avec un peu du mélange des deux uréthanes optiquement actifs.

L'uréthane racémique (recristallisé dans CH<sub>3</sub>OH à 85 0/0) se présente en aiguilles microsc. incolores, fondant à 36°-37° (bloc et capillaire).

Azote (microkjeldahl) trouvé 4,63 0/0, calc. pour C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N, 4,68.

Nous avons aussi préparé un nouveau dérivé solide du *dl*-carbinol, grâce à l'emploi de la carbimide du biphenyle.

***p*-biphényluréthane** CH<sub>3</sub>O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH(OCO.NH.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).CH<sub>3</sub> = C<sub>24</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N (375,44). — Pour préparer cette substance on a chauffé des quantités équimoléculaires de *p*-méthoxy-phényl-1 butanol-3 et de *p*-isocyanate de biphenyle dans le benzène, pendant 5 heures à 50°. L'uréthane cristallise dans la solution benzénique préalablement filtrée et concentrée. En le faisant recristalliser dans CH<sub>3</sub>OH on obtient des tablettes microscopiques incolores dont le P. F. est de 116° au bloc et de 116°-116°,5 (corr.) dans le t. capillaire. — Avec SO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> conc. ce corps donne d'abord une coloration rose, puis cerise, et finalement écarlate.

Azote (microkjeldahl), 3,75 0/0 au lieu de 3,73).

**Phtalate acide du dl-*p*-méthoxy-phényl-1 butanol-3 (VII)**: C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>O<sub>4</sub> (328,35). — On dissout à chaud 37 g d'anhydride phtalique (1/4 mol.) dans 21 cm<sup>3</sup> de pyridine; après léger refroidissement de la solution, on y verse 45 g de *dl*-carbinol (1/4 mol.) et on chauffe le tout pendant 2 heures sur b.-m. La solution jaune ainsi obtenue est ajoutée peu à peu sur du ClH à 20 0/0 mélangé avec de la glace. La couche supérieure étant décantée, l'ester phtalique se prend en masse (80 g = 97 0/0) par refroidissement: on le lave, essore et recristallise dans l'alcool à 60°, puis dans le sulfure de carbone.

Le phtalate acide racémique est formé de belles plaquettes hexagonales (au microscope), incolores, fondant à 96° (bloc et t. capillaire, corr.). C'est un corps très soluble dans le benzène et dans l'acétate d'éthyle. — Microacidimétrie: P. M., 325 au lieu de 328.

### Dédoublement du dl-phtalate acide par la brucine.

32,8 g de l'ester phtalique acide (1/10 mol.) mélangés avec une quantité équimoléculaire de brucine et 90 cm<sup>3</sup> d'acétone sont chauffés sur b.-m. jusqu'à dissolution (environ 1/4 d'heure). Par refroidissement il se dépose 35,4 g (98 0/0 de la théorie) d'un produit bien cristallisé et presque entièrement constitué par l'isomère droit.

**Sel de brucine de l'ester phtalique du d-carbinol (VIII)**: C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (722,79). — Le solide isolé dans l'opération précédente a été rincé avec quelques cm<sup>3</sup> d'acétone puis essoré; il est ensuite recristallisé dans 3 parties du même solvant jusqu'à pouvoir rotatoire constant (4 recristallisations sont suffisantes, chacune donnant 96 à 97 0/0 de la matière mise en œuvre). La combinaison pure cristallise en belles

aiguilles microscopiques incolores, dont le P. F. au tube capillaire est de 118° (corr.); au bloc, fusion instantanée : 137°-138°. Ce sel est faiblement hygroscopique : dans l'atmosphère du laboratoire et à la température ordinaire (12°), son poids augmente de 0,05 0/0 environ, par minute. — L'alcoïde a été dosé par gravimétrie après déplacement par la soude et reprise au chloroforme; brucine trouvée, 53,9 0/0 (théorie, 54,5). — Pour les pouvoirs rotatoires, voir tableau.

*Ester phtalique acide du carbinol droit* (VII) :  $C_{11}H_{10}O_4$ . — 1/10 mol. du sel alcoïdique précédent (72,3 g) est agité à froid avec 220 cm<sup>3</sup> de HONa *n*/2. Après filtration onessore et lave le précipité de brucine. Les liqueurs alcalines sont lavées avec du CHCl<sub>3</sub>, puis on libère l'ester phtalique par addition de 25 cm<sup>3</sup> de ClH 5*n*: on épulse à l'éther, lave la solution étherée avec un peu d'eau, dessèche sur SO<sub>2</sub>Na, et filtre. Après avoir chassé le solvant nous avons obtenu un liquide incolore, inodore, extrêmement visqueux et incristallisable (rendement, 90 0/0 environ).

Microdosage acidimétrique : P.M., 329 au lieu de 328. Constantes optiques : voir Tableau.

*d-p-méthoxy-phényl-1 butanol-3* (III) :  $C_{11}H_{16}O_2$  (180,23). — La saponification du phtalate acide se fait le mieux de la façon suivante : on le chauffe pendant 1 h. 1/2 sur b.-m. avec de la soude 3/4 *n*, à raison de 12,2 cm<sup>3</sup> de la solution alcaline par gramme d'ester. Après agitation à l'éther, lavage, etc., on obtient un liquide visqueux (97 0/0 de la théorie) qui passe totalement à 152°,5-153° (corr.) sous 11 mm. — Le carbinol droit, comme le racémique, est un liquide incolore, peu odorant et assez visqueux. — Pouvoirs rotatoires spécifiques du liquide pur, sans dilution (*l* = 1 dm.).

$$[\alpha]_{D}^{20} \dots \left| \frac{\lambda = 589}{+ 10^{\circ},81} \right| \frac{578}{+ 11^{\circ},32} \left| \frac{546}{+ 12^{\circ},84} \right| \frac{436}{+ 21^{\circ},5} = \frac{[\alpha]_{D}^{20}}{[\alpha]_{D}^{20}} = 1,67; [M]_D^{18} = + 19^{\circ},48$$

Ces pouvoirs rotatoires sont notablement moindres qu'en solution alcoolique; voir tableau.

Le *d*-carbinol se combine avec l'isocyanate de phényle.

*d-phényluréthane* :  $CH_3O.C_6H_5.CH_2.CH_2.CH(OCO.NH.C_6H_5)CH_3 = C_{11}H_{11}O_2N$  (299,35). — Ce dérivé se forme déjà à froid, mais il est préférable de le préparer à une température voisine de 55°. La séparation de la diphenylurée (formée en même temps) par lavage au benzène, selon la technique habituelle, n'étant pas applicable dans notre cas à cause de la grande solubilité de l'uréthane dans ce solvant, nous avons modifié le mode préparatoire comme suit : on chauffe à reflux, à 55°-60°, pendant 2 h. 1/2, 0,65 g du carbinol avec 0,44 g d'isocyanate de phényle dans 5 cm<sup>3</sup> d'éther de pétrole contenant 10 0/0 d'acétone; on filtre à chaud (la diphenylurée ne se dissout pas dans ces conditions). L'uréthane se dépose (0,99 g) ainsi dans la solution refroidie et il ne reste qu'à le faire cristalliser une fois dans un mélange d'éther de pétrole et d'acétone (25 0/0) puis dans CH<sub>3</sub>OH à 90 0/0. Fines aiguilles microscopiques, incolores. — Azote trouvé, 4,60 0/0, calculé, 4,68. — Constantes : voir TABLEAU.

#### Dédoublement du dl-phtalate acide par la l-éphédrine.

32,8g (1/10 mol.) de l'ester phtalique-*dl* sont mélangés avec 16,5 g de *l*-éphédrine dans 250 cm<sup>3</sup> d'acétate de méthyle. Le mélange se dissout rapidement et le sel d'éphédrine de l'isomère gauche se prend en masse au bout de quelques secondes. On chauffe pendant quelques minutes sur b.-m. jusqu'à dissolution. Le produit qui se sépare par refroidissement est essoré et recristallisé, jusqu'à pouvoir rotatoire constant (5 fois environ), le mieux, dans 9 parties d'un mélange d'acétate de méthyle et alcool méthylique (15 0/0) (la perte dans chaque cristallisation est de l'ordre de 10 0/0). Le pouvoir rotatoire spécifique passe ainsi d'environ — 40° à — 58°,8 pour la raie verte du mercure.

*Sel de l-éphédrine de l'ester phtalique du carbinol gauche* (IX) :  $C_{11}H_{15}O_4N$  (493,57). — C'est une substance blanche se présentant au microscope en fines aiguilles incolores, facilement solubles à froid dans CH<sub>3</sub>OH, moins dans C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH et très peu soluble dans l'acétate de méthyle, mais soluble à chaud. Ce corps fond à 158°-158°,5 (bloc et tube capillaire, corr.).

Azote trouvé (microkjeldahl), 2,83 0/0 (théorie, 2,84). Pouvoirs rotatoires : voir Tableau.

*Ester phtalique, carbinol et phényluréthane gauches*. — Le mode opératoire pour la préparation de toutes ces substances (en partant du sel d'éphédrine ci-dessus) a été calqué sur les techniques concernant les combinaisons antipodes respectives, sans autre modification que le remplacement du chloroforme par l'éther dans les lavages de la solution alcaline de l'ester phtalique (voir l'obtention du *d*-phtalate acide).

Les caractères organoleptiques et les constantes physiques étudiées, à part le

TABLEAU.

	P. F.	$[\alpha]_D^{15}$ (°)			$[\alpha]_{486}$	$[\alpha]_{1450}$	$[\eta]_D$	$n_D^{15}$	R.M. (**)
		$\lambda = 589$	578	546					
<i>Sels alcatoldiques des esters phitaïques.</i>									
<i>d</i> -Carbinol (brucine).....	137°-8° (118°)	-7°17	-7°66	-9°32	-30°58	3,08	-51°8		
<i>l</i> -Carbinol (éphédrine).....	158°-158°5	-49°0	-50°3	-58°8	-104°9	1,78	-242°		
<i>Phényluréthanes des carbinols.</i>									
<i>dl</i> .....	36°-37°	0	0	0	0	0	0		$n_D^{16,5}$
<i>d</i> .....	53°-54°	+16°3	+17°3	+18°8	+28°6	1,52	+48°8		—
<i>l</i> .....	53°-54°	-16°6	-17°5	-18°9	-29°2	1,54	-49°8		1,555
Méthylbétuligénol.....	53°-54°	-16°6	-17°3	-19°4	-29°7	1,53	-49°9		1,551
<i>Esters phitaïques des carbinols.</i>									
<i>dl</i> .....	96°	0	0	0	0	0	0		
<i>d</i> .....	Liq.	+67°5	+71°0	+81°9	+149°3	1,82	+221°		
<i>l</i> .....	Liq.	-67°8	-70°9	-81°5	-149°1	1,82	-222°		
<i>Carbinols (Eb. sous 11 mm : 152°-5-153° corr.).</i>									
		$d_t$		$\Delta d/\Delta t. 10^5$					
		15°	30°						
<i>dl</i> .....	1,0396	1,0232	75	0	0	0	0	1,5234	53,61
<i>d</i> .....	1,0396	1,0235	74	+18°8	+19°0	+21°4	+36°5	1,71	53,56
<i>l</i> .....	1,0396	1,0233	75	-18°6	-19°4	-21°9	+37°5	1,71	53,56
Méthylbétuligénol.....	1,0398	1,0233	75	-18°2	-18°8	-21°4	-33°2	1,71	53,60

(\*) *Remarques.* — 1° Tous les pouvoirs rotatoires ont été déterminés à 14° sauf ceux des uréthanes (à 15°). — 2° L'alcool méthylique a été utilisé comme solvant pour le sel d'éphédrine; l'alcool éthylique a été employé dans tous les autres cas. — 3° Concentration en substance active : 2,6 0/0 (uréthanes), 2,7 (méthylbétuligénol), 4,4 (carbinols de synthèse), 4,5 (sel de brucine) et 3 (sel d'éphédrine). — 4°  $l = 5$  dm pour le sel de brucine et  $l = 2$  dm dans tous les autres cas.

(\*\*) R.M. calculée, 52,56.

pouvoir rotatoire, sont les mêmes, aux erreurs expérimentales près, que celles des inverses optiques correspondants. — Voir tableau.

*l-Ester phtalique.* — Microacidimétrie: P.M., 330 au lieu de 328. *l-Phényluréthane.* — Azote trouvé: 4,72 0/0, calc. 4,68.

*Phényluréthane du méthylbétuligénol* (6). — Préparé avec le produit d'origine naturelle. Aiguilles incolores (au microscope).

Azote trouvé, 4,7 0/0 au lieu de 4,68 calculé pour  $C_{11}H_{11}O_2N$ .

*Identité avec l'uréthane gauche de synthèse.* — Il n'y a pas d'abaissement dans le point de fusion du mélange (53°). — Constantes, voir tableau.

#### Mélange des antipodes (phthalates acides et uréthanes).

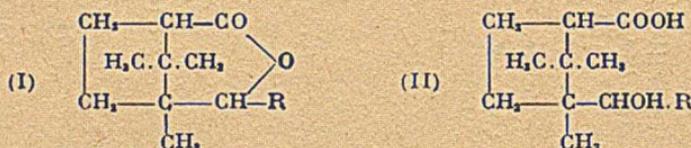
En fondant ensemble, à parties égales, les deux inverses optiques d'une combinaison, on doit retrouver le racémique. C'est ce que nous avons fait avec les esters phtaliques acides et uréthanes: dans le premier cas, le mélange des deux liquides actifs donne naissance à un solide, léquel, après recristallisation dans le sulfure de carbone, fond à 96° (*dl-ester*), tandis que pour les uréthanes il se produit une dépression dans le point de fusion d'une vingtaine de degrés (\*): après recristallisation dans  $CH_3OH$  le corps fond à 36° (*dl-phényluréthane*).

(1) W. BORSCHÉ, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1912, 45, 49. — (2) L. CLAISEN, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1881, 14, 2471. — (3) M. DELÉPINE et A. HOREAU, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1937, (5), 4, 31. — (4) A. EINHORN et J. P. GRABFIELD, *Ann. der Chem.*, 1888, 243, 363. — (5) M. FAILLEBIN, *Ann. Chim.*, 1925 (10), 4, 428. — (6) A. SOSA, *Ann. Chim.*, 1940 (11), 14, 5 (Thèse Doct. Sc. Phys., Paris, 1939). — (7) F. STRAUS et H. GRINDEL, *Ann. der Chem.*, 1924, 439, 303 et 306.

#### N° 87. — Sur les pouvoirs rotatoires de deux séries de composés dérivant du camphre droit; par J. VÈNE (20.4.42).

La formation d'un cycle de lactone ou d'anhydride, accolé au cycle principal, diminue fortement en valeur algébrique le pouvoir rotatoire des acides-alcools et des diacides à noyau camphocéane dérivés du camphre droit et donne naissance à des composés lévogyres.

Dans une publication antérieure, nous avons fait la remarque que toutes les  $\beta$ -campholides monosubstituées, de formule générale (I) (R pouvant être  $C_nH_{2n+1}$ ,  $C_6H_5$ ,  $CH_2$ ,  $C_6H_4$ ,  $COOH$ ,  $CN$ ,  $CONH_2$ ) et dérivant du camphre droit, possédaient un pouvoir rotatoire négatif, tandis que les acides-alcools (II), qui dérivent de ces campholides par addition d'une molécule d'eau ouvrant le cycle lactonique, possédaient un pouvoir rotatoire positif.



Nous avons depuis préparé de nouveaux corps de ces types, auxquels cette remarque peut également être appliquée. Nous avons alors cherché à savoir si cette influence de la cyclisation par formation de lactone (élimination d'une molécule d'eau entre fonctions acide et alcool liées au noyau camphocéane\*) était générale; nous avons de même cherché quelle était l'influence d'une cyclisation par formation d'anhydride (élimination d'une molécule d'eau entre les deux fonctions acides) sur le pouvoir rotatoire des diacides à noyau camphocéane non substitué ou substitué.

Le tableau d'ensemble des pouvoirs rotatoires actuellement connus de ces acides-alcools ou diacides et des lactones (campholides) ou anhydrides correspondants, que nous avons dressé, est donné ci-dessous (tableau I); sur une même ligne horizontale ont été placés les composés qui se correspondent; sauf indication contraire, le solvant utilisé a été l'alcool éthylique.

On voit ainsi que la règle suivante peut être énoncée :

(\*) On arrive au même racémique final en mélangeant l'uréthane du produit naturel avec l'antipode synthétique.

(\*) Adoptant la proposition de Bredt, nous appelons camphocéane le noyau  $C_{10}H_{16}$  dérivant du triméthyl-1.2.2-cyclopentane et figurant dans la formule du camphre.

TABLEAU I.

Réf. bibl.	Composé	Pouv. rot. $[\alpha]_D$	Réf. bibl.	Composé	Pouv. rot. $[\alpha]_D$
(1)	$C_9H_{14} \begin{matrix} \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{COOH} \end{matrix}$ Ac. $\alpha$ -hydroxy- $\alpha$ -campholique.	+ 56°,8	(2)	$C_9H_{14} \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CO} \end{matrix} \text{O}$ $\alpha$ -Campholide.	- 20°,2
(1)	$C_9H_{14} \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{matrix}$ Ac. $\beta$ -hydroxy- $\beta$ -campholique.	+ 54°,8	(2)	$C_9H_{14} \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CH}_2 \end{matrix} \text{O}$ $\beta$ -Campholide.	+ 40°,7
(3)	$C_9H_{14} \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{CHOH} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$ Ac. $\beta$ -méthyldihydroxy- $\beta$ -campholique.	+ 61°,2	(3)	$C_9H_{14} \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{O} \\ \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$ $\beta$ -Méthyl- $\beta$ -campholide.	- 47°,7
(3)	$C_9H_{14} \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{CHOH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ Ac. $\beta$ -éthylhydroxy- $\beta$ -campholique.	+ 33°,3	(3)	$C_9H_{14} \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{O} \\ \text{CH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ $\beta$ -Ethyl- $\beta$ -campholide.	- 81°,6
(3)	$C_9H_{14} \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{CHOH} \cdot \text{C}_3\text{H}_7 \end{matrix}$ Ac. $\beta$ -propylhydroxy- $\beta$ -campholique.	+ 20°,4	(3)	$C_9H_{14} \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{O} \\ \text{CH} \cdot \text{C}_3\text{H}_7 \end{matrix}$ $\beta$ -Propyl- $\beta$ -campholide.	- 65°,9
(3)	$C_9H_{14} \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{CHOH} \cdot \text{C}_4\text{H}_9 \end{matrix}$ Ac. $\beta$ -butylhydroxy- $\beta$ -campholique.	+ 70°,4	(3)	$C_9H_{14} \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{O} \\ \text{CH} \cdot \text{C}_4\text{H}_9 \end{matrix}$ $\beta$ -Butyl- $\beta$ -campholide.	- 52°,6
(3)	$C_9H_{14} \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{CHOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ Ac. $\beta$ -phényldihydroxy- $\beta$ -campholique.	+ 32°,9	(3)	$C_9H_{14} \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{O} \\ \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ $\beta$ -Phényl- $\beta$ -campholide.	- 31°,7 (CHCl <sub>3</sub> )
(3)	$C_9H_{14} \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ Ac. $\beta$ -benzylhydroxy- $\beta$ -campholique.	+ 2°,7	(3)	$C_9H_{14} \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{O} \\ \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ $\beta$ -Benzyl- $\beta$ -campholide.	- 146°,0
(4)	$C_9H_{14} \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{CHOH} \cdot \text{COOH} \end{matrix}$ Ac. $\beta$ -carboxyhydroxy- $\beta$ -campholique.	+ 10°,8	(4)	$C_9H_{14} \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{O} \\ \text{CH} \cdot \text{COOH} \end{matrix}$ $\beta$ -Carboxy- $\beta$ -campholide.	- 77°,8
(4)	$C_9H_{14} \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{CHOH} \cdot \text{CONH}_2 \end{matrix}$ Ac. $\beta$ -amidohydroxy- $\beta$ -campholique.	+ 22°,8 (CH <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> H)	(4)	$C_9H_{14} \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{O} \\ \text{CH} \cdot \text{CONH}_2 \end{matrix}$ $\beta$ -Carboxamide- $\beta$ -campholide.	- 73°,5 (CH <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> H)
(5)	$C_9H_{14} \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{CHOH} \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ Ac. $\beta$ -propylolique- $\beta$ -hydroxy- $\beta$ -campholique.	+ 30°,9	(5)	$C_9H_{14} \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{O} \\ \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ $\beta$ -Propylolique- $\beta$ -campholide.	- 45°,9
(6)	$C_9H_{14} \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{matrix}$ Ac. $d$ -camphorique.	+ 49°,7	(7)	$C_9H_{14} \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{matrix} \text{O}$ Anhydride $d$ -camphorique.	- 7°,7 (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )
(8)	$C_9H_{13}\text{Br} \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{matrix}$ Ac. $\omega$ -bromocamphorique.	+ 39°,3	(8)	$C_9H_{13}\text{Br} \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{matrix} \text{O}$ Anhydride $\omega$ -bromocamphorique.	- 2°,8 (CH <sub>2</sub> , CO, CH <sub>2</sub> )
(9)	$C_9H_{13}\text{Br} \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{matrix}$ Ac. $\tau$ -bromocamphorique.	+ 40°,8	(8)	$C_9H_{13}\text{Br} \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{matrix} \text{O}$ Anhydride $\tau$ -bromocamphorique.	- 37°,4 (CH <sub>2</sub> , CO, CH <sub>2</sub> )

TABLEAU II.

Réf. bibl.	Composé	Pouv. rot. $[\alpha]_D$	Réf. bibl.	Composé	Pouv. rot. $[\alpha]_D$
(10)	$C_9H_{14} \left\langle \begin{array}{l} CH_2, COOH \\ COOH \end{array} \right\rangle$	+ 60°,4	(11)	$C_9H_{14} \left\langle \begin{array}{l} CO \\ CH, CH_2, COOH \end{array} \right\rangle$	- 63°,3 (CH <sub>2</sub> OH)
	Ac. $\alpha$ -homocamphorique.			Ac. $\beta$ -campholideacétique.	
(11)	$C_9H_{14} \left\langle \begin{array}{l} COOH \\ CH_2, COOH \end{array} \right\rangle$	+ 27°,2	(11)	$C_9H_{14} \left\langle \begin{array}{l} CO \\ CH, CH_2, COOC_2H_5 \end{array} \right\rangle$	- 92°,2
	Ac. $\beta$ -homocamphorique.			$\beta$ -Campholideacétate d'éthyle.	
(11)	$C_9H_{14} \left\langle \begin{array}{l} COOH \\ CH_2, CH_2, COOH \end{array} \right\rangle$	+ 38°,1	(6)	$C_9H_{12}Br \left\langle \begin{array}{l} CO \\ CO \end{array} \right\rangle O$ (w)	- 21°,1 (CHCl <sub>3</sub> )
	Ac. $\alpha$ -carboxycamphocéane- $\beta$ -propionique.			Anhydride-w-bromocamphorique.	
(11)	$C_9H_{14} \left\langle \begin{array}{l} COOH \\ CH=CH, COOH \end{array} \right\rangle$	+ 58°,8 (CH <sub>2</sub> OH)	(12)	$C_9H_{12}Br_2 \left\langle \begin{array}{l} CO \\ CO \end{array} \right\rangle O$ (w, $\pi$ )	- 31°,2 (CHCl <sub>3</sub> )
	Ac. $\alpha$ -carboxycamphocéane- $\beta$ -acrylique.			Anhydride-w- $\pi$ -dibromocamphorique.	
			(12)	$C_9H_{12}Cl Br \left\langle \begin{array}{l} CO \\ CO \end{array} \right\rangle O$ (w) ( $\pi$ )	- 26°,1 (CHCl <sub>3</sub> )
				Anhydride w-chloro- $\pi$ -bromocamphorique.	

Le pouvoir rotatoire d'une lactone ou d'un anhydride à noyau camphocéane, substitué ou non par des éléments halogènes et issu du camphre droit, est inférieur en valeur algébrique à celui de l'acide-alcool ou du diacide dont il dérive.

Cette règle ne comporte pas actuellement d'exception.

S'il n'est pas possible d'exprimer une relation quantitative précise entre les pouvoirs rotatoires de deux composés correspondants, sans ou avec cycle de lactone ou d'anhydride, on peut néanmoins remarquer que, dans plus de la moitié des cas, la différence entre les deux pouvoirs rotatoires est comprise entre 75° et 125°, par conséquent est de l'ordre de 100°; dans les autres cas, sauf pour la  $\beta$ -campholide et l'acide-alcool correspondant, elle n'est pas inférieure à 42°, ni supérieure à 146°.

On voit également que, pratiquement, les acides-alcools et les diacides, corps présentant le seul cycle camphocéane, ont des pouvoirs rotatoires positifs tandis que les lactones (campholides) et les anhydrides, qui présentent un cycle accolé au cycle camphocéane, ont des pouvoirs rotatoires négatifs. Seule toutefois, la  $\beta$ -campholide non substituée possède un pouvoir rotatoire positif, mais, conformément à la règle exprimée ci-dessus, ce pouvoir rotatoire est inférieur à celui de l'acide  $\beta$ -hydroxy- $\beta$ -campholique dont elle dérive.

Nous donnons ci-dessus (tableau II) la liste des pouvoirs rotatoires actuellement connus des diacides d'une part, des anhydrides d'acides ou des campholides d'autre part, qui ne figurent pas dans le tableau I: ou bien les composés qui correspondraient à ces corps par enlèvement ou addition d'une molécule d'eau n'ont pas été isolés ou bien leur pouvoir rotatoire n'a pu être encore mesuré. Les composés figurant au tableau II, comme ceux qui figurent au tableau I, sont lévogyres ou dextrogyres suivant qu'ils possèdent ou non un cycle de lactone ou d'anhydride dans leur molécule.

Ainsi, l'absence ou la présence d'un cycle de lactone ou d'anhydride exerce une influence déterminante sur le signe du pouvoir rotatoire des composés du type envisagé.

(1) F. SALMON-LEGAGNEUR et J. VÈNE, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 448. — (2) J. VÈNE, Mesures inédites. — (3) J. VÈNE, *Ann. Chim.*, 1938, 10, 194 et sq. — *Thèse Paris*, 1938, 13 et sq. — (4) J. VÈNE, *Ann. Chim.*, 1938, 10, 246 et sq. — *Thèse Paris*, 1938, 65 et sq. — (5) F. SALMON-LEGAGNEUR et J. VÈNE, *Bull. Soc. Chim.*, 1940, 7, 368. (Les mesures de pouvoir rotatoire sont inédites.) — (6) ASCHAN, *Ann. Chem.*, 1901, 316, 210. — (7) DE MONTGOLFIER, *Ann. Chim.*, 1878, 14, 86. — (8) ARMSTRONG et LOWRY, *J. Chem. Soc.*, 1902, 31, 1467 et sq. — (9) KIPPING, *J. Chem. Soc.*, 1896, 69, 926. — (10) HALLER, *C. R.*, 1896, 122, 448. — (11) F. SALMON-LEGAGNEUR, *Bull. Soc. Chim.*, 1932, 51, 807 et sq. — (12) KIPPING, *J. Chem. Soc.*, 1899, 75, 130 et sq.

(Faculté des Sciences de Rennes. Laboratoire de chimie).



masse visqueuse incolore  $PE = 365^{\circ} \pm 5^{\circ}$ . Ce dernier a l'avantage d'être tout à fait inactif chimiquement, très stable, et d'avoir un point d'ébullition déterminé, ce qui est fort commode pour avoir une température constante.

### Fractionnement de la houille.

<i>Houille utilisée</i> : Matières volatiles.....	38 0/0
Cendres.....	4 0/0
Densité moyenne.....	1,270

Classification d'après l'aspect du coke: houille sèche à longue flamme.

On pulvérise finement cette houille et on pèse 5 g après dessiccation à  $80^{\circ}$ . On épuise d'abord 3 à 4 fois par 100 cm<sup>3</sup> de benzène bouillant pendant 1 heure. Le benzène se charge des produits résineux et organiques proprement dits. Il prend une teinte jaune clair avec fluorescence bleue. Le tout est filtré sur filtre taré et pesé après séchage à  $80^{\circ}$ . La perte de poids donne le pourcentage des produits résineux.

La houille ainsi purifiée est mise à bouillir à l'ascendant avec 30 cm<sup>3</sup> de morpholine pendant 1 heure, puis on décante sur filtre avec précaution et on répète 5 à 6 fois cette opération sur le résidu, jusqu'à obtention d'un filtrat incolore.

La solution morpholinique, brun-foncé, est précipitée par addition de 10 fois son volume d'eau. On filtre au filtre taré, on lave à l'eau, puis à l'eau légèrement chlorhydrique, et de nouveau à l'eau pure. On sèche à  $80^{\circ}$  et on pèse ainsi la *fraction 1*.

Le résidu insoluble dans la morpholine est lavé comme la fraction 1, puis séché à  $80^{\circ}$ . On l'introduit alors dans un matras en Pyrex et on y ajoute 40 à 50 g d'hexachlorodiphényle et l'on porte à l'ébullition qui a lieu entre  $360^{\circ}$  et  $370^{\circ}$  pendant 1 heure. On a soin que les vapeurs du solvant ne se condensent que dans le col du matras et protègent ainsi la houille du contact de l'air. La houille se solubilise en partie sans que n'apparaissent les phénomènes secondaires signalés par Gillet, tels que la reprecipitation de la partie dissoute.

On filtre sur filtre chauffant vers  $80^{\circ}$ - $100^{\circ}$  pour avoir une fluidité suffisante. Le filtre est lavé à l'éther de pétrole pour séparer la partie non dissoute qui est entraînée par lévigation dans le matras d'extraction. On chasse l'éther de pétrole, on ajoute une nouvelle portion d'hexachlorodiphényle et on recommence l'opération. 4 extractions sont en général suffisantes pour avoir un solvant presque incolore.

La solution dans l'hexachlorodiphényle est précipitée par un grand excès d'éther de pétrole (1 litre au moins pour que la précipitation soit totale). On filtre sur filtre taré, on lave longuement à l'éther de pétrole. On sèche à  $80^{\circ}$  et on pèse la *fraction 2*.

La *fraction 3* est constituée par le résidu insoluble dans l'hexachlorodiphényle. On le purifie par lavage au benzène et on le pèse sur filtre taré après dessiccation.

*Remarque.* — En faisant la somme des pourcentages des 3 fractions, on trouve toujours un chiffre très supérieur à 100 0/0. L'erreur peut même atteindre 50 0/0. Cela provient de l'adsorption énergique des solvants, surtout du solvant chloré par la matière carbonneuse. On peut d'ailleurs chasser la plus grande partie de ce corps par chauffage des fractions 2 et 3 à  $360^{\circ}$  pendant quelques minutes; toutefois une purification totale est à peu près impossible.

<i>Résultats.</i> — Résines.....	traces
Fraction 1.....	18
Fraction 2.....	16
Fraction 3.....	66
	<hr/> 100

### Examen de chaque fraction.

Ces trois fractions renferment une petite quantité d'azote. Sous l'action de la chaleur, la fraction 1 subit la fusion pâteuse et se boursouffle abondamment vers  $400^{\circ}$ . La fraction 2 ne fait que de se ramollir dans les mêmes conditions et la fraction 3 ne change pas d'aspect.

*Solubilité.* — Soumises à l'action des solvants, les fractions 1 et 2 ont donné les résultats suivants:

Solvant	Fraction 1	Fraction 2
Éther de pétrole	Insoluble	Insoluble
Benzène	Insoluble	Soluble
Alcool éthylique	Insoluble	Insoluble
Diéthylène-glycol	Peu soluble	Très peu soluble
Phénol	Très soluble	Très soluble
Morpholine	Très soluble	Très soluble
Alcalis aqueux	Insoluble	Insoluble

La fraction 1 présente donc la même solubilité qu'avant d'être séparée de la houille (celle-ci cède, en effet, cette fraction au phénol et en cède des traces au diéthylène-glycol). Elle n'a donc pas subi de transformation profonde. Au contraire, la fraction 2, lors de sa peptisation à haute température, a subi une dépolymérisation et est devenue soluble dans la morpholine et même dans le benzène. Il semble d'ailleurs que la 3<sup>e</sup> fraction ne diffère de la 2<sup>e</sup> que par son plus haut degré de polymérisation, car elles présentent des réactions analogues. D'ailleurs, la houille épuisée à l'hexachlorodiphényle bouillant peut encore céder de la substance charbonneuse à l'huile anthracénique à 400° ou même à l'hexachlorodiphényle lui-même à 390°, en tubes scellés.

*Propriétés acides.* — Le peu d'abondance et les difficultés de purification des fractions 1 et 2 ne nous ont pas permis d'y effectuer le dosage des carboxyles et des hydroxyles par les méthodes habituelles. On peut néanmoins évaluer comparative-ment la richesse en carboxyles par une méthode colorimétrique.

Lorsqu'une substance humique ou charbonneuse peut être peptisée par un solvant miscible à l'eau, la solution présente une teinte brune d'une certaine intensité. Vient-on à ajouter un alcali, les groupes carboxyles sont salifiés; il en résulte une augmentation de volume des micelles colloïdales, d'où un renforcement de la coloration brune. Ce renforcement est donc fonction du nombre de carboxyles.

Pour effectuer cet essai, on dissout une trace des fractions 1 et 2 dans 1 cm<sup>3</sup> de morpholine, et on dilue au diéthylène-glycol (solvant des bases alcalines miscible à l'eau) jusqu'à obtention d'une liqueur brune transparente que l'on divise en 2 portions. A l'une d'elles, on ajoute 1 goutte de lessive de potasse et l'on compare la coloration à l'autre portion. On note la dilution nécessaire au diéthylène-glycol pour rétablir la teinte primitive.

On trouve ainsi :

Fraction 1..... Dilution nécessaire : 20 0/0.  
 Fraction 2..... moins de 5 0/0.

La fraction 1 est donc de beaucoup la plus carboxylée.

*Oxydation en acide humique.* — L'oxydation nitrique met nettement en évidence cette différence de constitution. L'acide nitrique ( $d = 1,52$ ) dissout la fraction 1 en totalité et à froid en quelques minutes. La liqueur brune, diluée à l'eau donne un précipité qui est devenu complètement soluble dans les alcalis par transformation en acide humique.

La fraction 2, dans les mêmes conditions, est à peine attaquée et ne colore pas la liqueur, même après 12 heures de contact et ne donne pas d'acide humique.

Si, à l'acide nitrique, on ajoute du chlorate de potassium, on obtient : avec la fraction 1 un précipité jaune d'or, soluble en brun dans les alcalis qui est un acide chloro-nitro-humique. Quant à la fraction 2, elle disparaît par combustion totale et donne seulement une trace de chloroquinones.

La fraction 1 est donc voisine des acides humiques et s'y transforme aisément, alors que la fraction 2, plus condensée et moins carboxylée, se rapproche plus du carbone proprement dit.

#### *Hypothèse sur la formation de la houille.*

*Pyrogénéation de la fraction 1 de la houille.* — L'étude de la fraction 1, assez fragile, permet de préciser certaines conditions — thermiques notamment — de la formation de la houille.

La pyrogénéation de la fraction 1 lui fait subir certaines métamorphoses, et lui fait perdre en particulier sa solubilité dans la morpholine. De même, la houille primitive convenablement calcinée ne cède plus rien à la morpholine. On remarque d'ailleurs, qu'à températures égales, la houille s'insolubilise plus vite que la fraction 1 pure, sans doute à cause de la présence des impuretés qui catalysent la réaction.

Nous avons effectué parallèlement la pyrogénéation de la houille et de la fraction 1 à différentes températures, en cherchant dans chaque cas le temps nécessaire pour que la houille ne cède plus à la morpholine que le tiers de la fraction 1 qu'elle lui cédait avant pyrogénéation. On note en même temps le degré d'insolubilisation de la fraction 1.

#### *Résultats.*

Températures t	Temps nécessaire pour insolubiliser les 2/3 de la fraction 1 de la houille T	Solubilité de la fraction 1 pure
300°	1 heure	Très légèrement soluble
200°	7 —	
150°	110 —	10 0/0 d'insoluble
135°	850 —	99 0/0 d'insoluble

Si l'on porte en abscisses  $\log T$  et la température en ordonnées, on constate que les points se placent sur une courbe régulière. On peut alors extrapoler  $t$  pour des valeurs très grandes du temps — compatibles avec la durée des périodes géologiques. On trouve, par exemple,  $t = 120^\circ$  pour  $\log T = 6$ , soit  $T = 10^6$  heures = 114 ans.

Autrement dit, au bout d'un siècle de séjour à  $120^\circ$  environ, les 2/3 de la fraction I de la houille étudiée seraient insolubilisés.

*Pyrogénéation des acides humiques.* — Certains géologues considèrent la houille comme dérivant des acides humiques par perte d'une grande partie des carboxyles de la molécule humique sous l'action de la chaleur, alors que les groupes phénoliques restent peu altérés.

Nous avons effectué la pyrogénéation de divers acides humiques, au nombre de 9 et provenant des lignites, de la tourbe et de la terre arable. Ces acides ont été pyrogénés dans les conditions suivantes :

Température	Durée de pyrogénéation
60°	10.000 heures
110°	300 —
135°	200 —
150°	100 —

Après ces traitements, les acides humiques se sont montrés à peu près inaltérés et n'ont pas perdu leur propriété de se dissoudre dans les alcalis. Ces résultats sont d'accord avec ceux de Stadnikoff, Ssyskoff et Uschakowa (6) qui ont étudié la pyrogénéation (20 à 60 heures) des acides humiques entre  $125^\circ$  et  $375^\circ$  et qui ont constaté que la décarboxylation ne commence qu'à  $175^\circ$  pour se poursuivre encore à  $375^\circ$ , et que les groupes phénoliques résistent jusqu'à  $350^\circ$ . Les auteurs concluent de là que la seule action de la chaleur ne permet pas d'expliquer la transformation : acide humique  $\rightarrow$  houille, surtout dans le cas des houilles qui ne renferment pas du tout de  $\text{CO}_2\text{H}$  (houilles maigres) ou pas du tout de OH phénoliques et que la substance organisée n'est pas passée par le stade acide humique avant d'être transformée en houille.

Les résultats de nos essais confirment encore cette manière de voir puisqu'il existe dans la houille que nous avons étudiée une fraction à peine aussi stable à la chaleur que les acides humiques. La simple pyrogénéation ne permettrait pas d'expliquer qu'on retrouve cette fraction dans la houille, et en quantité notable (18 0/0) alors qu'on ne retrouve pas trace d'acides humiques. Il faut donc admettre que le charbon n'est pas passé par le stade acide humique et que la fraction I n'est pas un produit de pyrogénéation des acides humiques.

### Conclusions.

De tout ce qui précède, nous pouvons conclure que :

1° La houille étudiée a été formée à une température très modérée dépassant à peine  $100^\circ$ , car passé cette température, elle commence à s'altérer en partie;

2° La fraction altérable et probablement aussi la totalité de la houille ne semblent pas avoir passé par le stade « acide humique » mais avoir été amenées d'emblée dans leur état actuel car on ne trouve pas d'acide humique tout formé dans la houille, alors qu'on y trouve un produit à peine aussi stable à la chaleur.

Ces résultats ne sont évidemment valables que pour la houille étudiée. Cependant, l'examen d'autres échantillons nous a révélé presque toujours la présence d'une petite fraction soluble dans la morpholine. Cette fraction est faible ou nulle dans les houilles maigres et toujours nulle dans les anthracites.

(1) PIETTRE, C. R., 1922, 177, 486. — (2) G. SCHMITT, *Petroleum Times*, 1922, 8, 249. — (3) P. M. SOUM et F. PODBREZNIK, *Proc. 2nd. Intern. Conférence Bituminous Coal*, 1928, 1, 667. — (4) PEARSON, *J. soc. chem. Ind.*, 1923, 42, 68. — (5) A. GILLET, *Brennstoff chem.*, 1936, 17, 421. — (6) G. STADNIKOFF, K. SSYSKOFF et A. USCHAKOWA, *Brennstoff chem.*, 1936, 17, 381-384.

### N° 89. — Sur la fixation de l'iode par la cellulose; par M. Augustin BOUTARIC et M<sup>me</sup> Suzanne ANGLADE-THÉVENET (26.2.42).

Les auteurs ont étudié, par des mesures spectrophotométriques, le produit d'adsorption que fournit la cellulose avec une solution d'iode dans IK. Ils ont envisagé les modifications qu'éprouve la courbe spectrale d'absorption lorsqu'on fait varier séparément les concentrations en cellulose, en iode et en IK. Ils ont constaté que la densité optique de la solution colorée ainsi obtenue n'obéit pas à la loi de Beer. Enfin, ils ont examiné le processus de formation du produit d'adsorption de l'iode avec la cellulose.

Il est bien connu que la cellulose bleuit au contact d'une solution d'iode dans l'iodure de potassium; cette réaction est couramment utilisée comme réactif de la cellulose. La coloration ainsi obtenue est souvent rapprochée de celle que l'iode fournit avec l'amidon. Il nous a paru intéressant, à la suite des recherches que nous avons effectuées sur l'iodure d'amidon (1), de reprendre une étude analogue sur la cellulose afin d'examiner jusqu'à quel point ces deux réactions colorées de l'iode sont comparables.

Comme cellulose, nous avons utilisé du papier à filtrer exempt de cendres (marque Durieux n° 111). Dans 100 cm<sup>3</sup> d'une solution de chlorure de zinc à 200 0/0, on introduit une certaine masse de cellulose que nous désignerons par 2 *m* dont on obtient la dissolution en ajoutant au mélange 2 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique fumant. Cette solution est diluée avec une solution aqueuse d'iode en présence d'iodure de potassium. A 5 cm<sup>3</sup> de la solution cellulosique, on ajoute 5 cm<sup>3</sup> d'une solution renfermant pour 100 cm<sup>3</sup> 2 *s* grammes d'iodure de potassium et 2 *c* milligrammes d'iode. Le mélange ainsi réalisé renferme pour 100 cm<sup>3</sup> *m* grammes de cellulose, *s* grammes de IK, *c* milligrammes d'iode. En déterminant la densité optique  $\delta$  de ce mélange tout le long du spectre, on peut établir la courbe d'absorption spectrale et examiner comment se modifie cette courbe lorsqu'on fait varier séparément l'une des concentrations *m*, *s* ou *c*.

*Influence de la concentration en iode.* — Nous avons étudié comment se modifie la courbe d'absorption spectrale lorsqu'on fait varier la concentration en iode pour un mélange dans lequel la teneur en cellulose était *m* = 0,5 g et la concentration en IK *s* = 2,5 g (pour 100 cm<sup>3</sup>).

Le tableau I donne les densités optiques  $\delta$  relatives aux solutions cellulosiques pour diverses concentrations *c* en iode dans le mélange (évaluées en mg pour 100 cm<sup>3</sup>).

TABLEAU I.  
Influence de la concentration en iode  
*c* en mg pour 100 cm<sup>3</sup>

$\lambda$	2,25	2,7	3,375	3,6	4,5
430 <i>m</i> $\mu$	0,62	0,685	1,16	1,13	1,775
450	0,885	1,00	—	1,315	2,085
480	1,06	1,30	1,655	2,14	3,065
500	—	1,375	2,04	2,475	3,54
520	1,05	1,39	2,095	2,66	3,73
540	0,99	1,30	2,03	2,61	3,68
560	0,90	1,185	—	2,30	3,36
580	0,87	1,11	1,505	2,05	3,02
600	0,74	0,94	—	1,75	2,62
640	0,53	0,57	1,06	1,46	2,07
700	0,13	0,08	0,75	1,15	1,41

Quelle que soit la concentration en iode, la densité optique croît d'abord avec la longueur d'onde à partir du violet, passe par un maximum pour une longueur d'onde  $\lambda_m$  comprise entre 500 et 540 *m* $\mu$ , puis décroît. Comme dans le cas des expériences faites sur l'iodure d'amidon, la longueur d'onde relative au maximum de  $\delta$  augmente avec la teneur en iode, ce qui se traduit par un léger changement de teinte du produit obtenu.

*Influence de la concentration en cellulose.* — Dans une autre série d'expériences, nous avons fait varier la concentration de cellulose (par dilution d'une solution initiale avec une solution de chlorure de zinc à 200 g pour 100 cm<sup>3</sup>), les concentrations en iode et IK étant maintenues invariables.

Le tableau II donne les valeurs de  $\delta$  relatives à diverses longueurs d'onde pour un certain nombre de concentrations *m* en cellulose dans des mélanges où la concentration en iode était de 3,6 mg et celle de IK 2,5 g (pour 100 cm<sup>3</sup>).

TABLEAU II.  
Influence de la concentration en cellulose  
*m* en g pour 100 cm<sup>3</sup>

$\lambda$	0,000625	0,00125	0,001875	0,005	0,0125
450 <i>m</i> $\mu$	—	1,19	1,37	1,38	1,86
480	1,61	1,67	1,89	2,08	2,75
500	1,83	1,75	2,05	2,39	3,00
520	1,80	1,73	1,99	2,47	3,06
540	1,73	1,64	1,93	2,38	2,93
560	1,58	1,49	1,72	2,07	2,58
600	1,31	1,09	1,36	1,49	1,92
640	1,91	0,66	0,81	1,24	1,60
700	0,46	0,14	0,18	1,10	1,38

(1) A. BOUTARIC et S. ANGLADE-THÉVENET, *Bull. Soc. Chim.*, 1942, 8, 438.

Pour les diverses concentrations en cellulose envisagées, la longueur d'onde  $\lambda^m$  relative au maximum de la densité optique conserve une valeur sensiblement invariable voisine de 520  $m$ . Pour chaque longueur d'onde, la densité optique augmente avec la concentration en cellulose. On obtient un résultat analogue dans les expériences sur l'iodure d'amidon en faisant varier la teneur en amidon pour des concentrations constantes en iode et IK.

*Influence de la concentration en IK.* — Le tableau III fournit les valeurs de la densité optique  $\delta$  pour diverses concentrations  $s$  en iodure de potassium dans des mélanges contenant 3,6 mg d'iode et une masse  $m$  de cellulose égale à 1,25 mg pour l'une des séries et 12,5 mg pour l'autre (pour 100  $cm^2$ ).

TABLEAU III.

	$m = 1,25 \text{ mg}$			$m = 12,5 \text{ mg}$	
	$s = 1$	$s = 2,5$	$s = 5$	$s = 1$	$s = 2,5$
450 $m_\mu$	0,69	1,19	1,69	1,14	1,86
480	0,97	1,67	2,61	1,36	2,75
500	1,10	1,75	2,98	1,58	3,00
520	1,16	1,72	3,12	1,81	3,06
540	1,20	1,64	2,92	1,93	2,93
560	1,14	1,49	2,51	1,75	2,58
600	0,99	1,09	1,76	1,47	1,92
640	0,62	0,66	1,35	1,40	1,60
700	0,15	0,14	1,01	1,30	1,38

Un accroissement de la concentration en IK se traduit par une augmentation de la densité optique  $\delta$  pour toutes les longueurs d'onde.

*Influence du temps.* — La réaction entre l'iode et la cellulose qui donne naissance à la coloration bleue est une réaction progressive. La densité optique pour la longueur d'onde  $\lambda = 520 m$  voisine de celle qui correspond au maximum de la courbe d'absorption croît en fonction du temps, atteint au bout d'environ 45 minutes une valeur limite qu'elle conserve pendant plusieurs heures et diminue ensuite légèrement, comme le montrent les résultats du tableau IV relatif à un mélange renfermant 1,25 mg de cellulose, 2,5 g de IK et 3,6 mg d'iode pour 100  $cm^2$ .

TABLEAU IV.

Influence du temps.

temps.	1 m.	5 m.	12 m.	20 m.	34 m.	45 m.	5 h.	28 h.	48 h.	168 h.	288 h.	456 h.
$\delta$ .....	1,26	2,51	2,84	2,99	3,08	3,09	2,91	2,40	2,41	2,28	2,30	2,32

En même temps qu'un accroissement d'opacité tout le long du spectre, on constate en fonction du temps une légère diminution de la longueur d'onde  $\lambda_m$  qui correspond au maximum de la densité optique, indiquant que la coloration vire de plus en plus au violet.

Toutes les valeurs de  $\delta$  rapportées dans les tableaux I, II et III correspondent à des mesures qui ont été faites environ 1 heure après le mélange des réactifs, c'est-à-dire dans des conditions telles que la limite pouvait être considérée comme pratiquement atteinte.

En ce qui concerne l'influence du temps, l'action de l'iode sur la cellulose diffère nettement de l'action de l'iode sur l'amidon qui se révèle comme un processus sinon instantané, du moins très rapide, dans lequel un état limite est atteint en une dizaine de minutes. Il en résulte que l'action de l'iode sur la cellulose ne paraît pas pouvoir être rattachée à un processus d'adsorption simple.

*Loi de Beer.* — Une nouvelle différence entre les actions de l'iode sur l'amidon et la cellulose est relative à la loi de Beer. Alors que les solutions d'iodure d'amidon obéissent approximativement à cette loi, il n'en est plus ainsi pour les solutions d'iodure de cellulose, comme le montrent les résultats du tableau V qui donnent les valeurs de  $\delta$  et du produit  $v\delta$  pour un certain nombre de longueurs d'onde, par dilution dans le rapport de I à  $v$  d'un mélange initial renfermant pour 100  $cm^2$ : 0,005 g de cellulose, 3,6 mg d'iode, 2,5 g de IK et 100 g de  $Cl_2Zn$  (la dilution était faite avec une solution de  $Cl_2Zn$  à 100 g pour 100  $cm^2$ ; mais une dilution avec l'eau fournissait des résultats analogues).

TABLEAU V.

$v$	480			520		560		640 $m_\mu$	
	$\delta$	$v\delta$		$\delta$	$v\delta$	$\delta$	$v\delta$	$\delta$	$v\delta$
1	1,69	1,69		2,07	2,07	1,76	1,76	1,08	1,08
1,33	1,46	1,95		1,57	2,09	1,45	1,92	0,97	1,29
1,5	0,90	1,35		0,93	1,40	0,86	1,29	0,47	0,70
2	0,59	1,18		0,62	1,24	0,55	1,10	0,305	0,61
3	0,27	0,81		0,31	0,93	0,305	0,915	0,17	0,51
4	0,17	0,68		0,225	0,90	0,17	0,68	0,11	0,44

Quelle que soit la longueur d'onde envisagée, le produit  $\nu \delta$ , qui devrait demeurer constant si la loi de Beer était suivie, croît d'abord légèrement avec  $\nu$ , passe par un maximum et décroît ensuite de plus en plus. Sous une autre forme, on peut dire qu'à mesure que croît la concentration  $c$  en iodure de cellulose, le quotient  $\delta/c$ , au lieu de garder une valeur invariable, augmente d'abord avec la concentration, passe par un maximum et décroît ensuite légèrement. On observe une variation analogue de  $\delta/c$  pour les solutions de bilirubine (1). Ces résultats pourraient s'interpréter en admettant que, tout au moins à partir d'une certaine concentration, un accroissement de la dilution s'accompagne d'une dislocation progressive des micelles colloïdales constituant le produit de fixation de l'iode sur la cellulose.

*Isotherme d'adsorption.* — On pourrait, en assimilant l'action de l'iode sur la cellulose à un processus d'adsorption, essayer de vérifier l'une des équations des isothermes d'adsorption qui ont été proposées. Une telle vérification se heurte ici à des difficultés particulières tenant à ce qu'on ne connaît point la concentration de l'iode non absorbé, car il se trouve dissous dans le liquide intermicellaire, et qu'on ne peut apprécier la concentration du produit d'adsorption que par des mesures de densité optique. Désignant par  $c$  la concentration que possède initialement dans une solution un corps destiné à être adsorbé, par  $a$  la concentration des molécules actives sur l'adsorbant et par  $y$  la concentration du produit d'adsorption, en admettant que la fixation du corps adsorbé sur l'adsorbant obéit à la loi d'action des masses (2)

$$(1) \quad k (a - y) (c - y) = y$$

où  $k$  désigne une sorte de coefficient d'affinité entre les molécules actives de l'adsorbant et les molécules du corps adsorbé. On en tire :

$$(2) \quad c = y + \frac{y}{k (a - y)}$$

d'où :

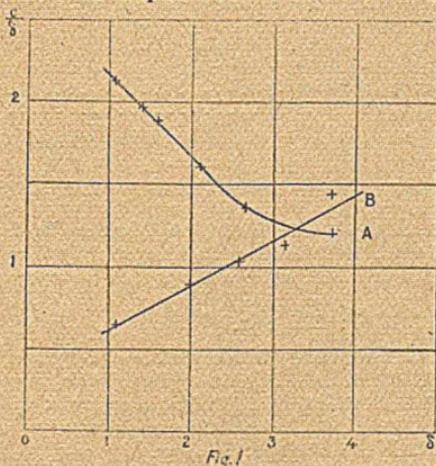
$$(3) \quad \frac{c}{y} = 1 + \frac{1}{k (a - y)}$$

Si  $y$  est petit vis-à-vis de  $a$ , c'est-à-dire si on est loin de la saturation, on aura sensiblement :

$$(4) \quad \frac{c}{y} = 1 + \frac{1}{k a} \left( 1 + \frac{y}{a} \right)$$

Si l'on représente  $c/y$  en fonction de  $y$ , les points, pour de faibles valeurs de  $y$ , devront se disposer sensiblement sur une droite.

On peut admettre, en première approximation, que la concentration du produit d'adsorption de l'iode sur la cellulose est proportionnelle à la densité optique  $\delta$  relative à la longueur d'onde  $\lambda_m$  (520 m $\mu$ ). En considérant les résultats des mesures rassemblées dans le tableau I et en représentant les valeurs de  $c/\delta$  en fonction de  $\delta$ , les points obtenus devraient se disposer sur une droite. Le graphique de la figure I



montre que cette prévision n'est qu'assez grossièrement vérifiée (courbe A). Elle se vérifie beaucoup mieux pour les expériences relatives à l'action de l'iode sur l'amidon (courbe B). L'écart peut tenir en partie à ce que, la loi de Beer n'étant pas vérifiée, la concentration  $y$  en cellulose iodée ne saurait être regardée comme rigoureusement proportionnelle à  $\delta$ .

(1) M. ROY et A. BOUTARIC, C. R., 1941, 213, 189. — (2) A. BOUTARIC, J. Chim. Phys., 1938, 35, 158.

## N° 90. — Préparation de la taurine; par M. DESSEIGNE. (7.5.42).

Parmi les nombreux modes de préparation de la taurine, la méthode indiquée par Cortèse en 1936 (1) est l'une des plus intéressante, car elle permet de préparer rapidement de grandes quantités de produit pur. Elle consiste essentiellement à faire réagir le sulfite de soude sur le bromhydrate de brométhylamine, en solution aqueuse à l'ébullition. On sépare ensuite la taurine du bromure de sodium formé, par épuisement à l'acide chlorhydrique concentré. Le bromhydrate de brométhylamine est lui-même obtenu par action de l'acide bromhydrique à 48 0/0 en excès sur la monoéthanolamine, à l'ébullition à reflux.

Le mode opératoire indiqué par l'auteur pour la préparation du bromhydrate de brométhylamine peut être considérablement simplifié. Il suffit d'éliminer continuellement l'eau formée par la réaction, au moyen d'une colonne à rectifier assez efficace pour ne pas entraîner en même temps de l'acide bromhydrique. On peut ainsi obtenir une éthérisation totale de l'éthanolamine, avec la quantité quasi-théorique d'acide bromhydrique, en trois fois moins de temps que par le procédé Cortèse. D'autre part, l'épuisement de la taurine brute à l'acide chlorhydrique concentré peut être avantageusement remplacé par une cristallisation fractionnée de la solution aqueuse. On obtient ainsi, du premier jet, 65 0/0 de la taurine formée, sous forme pratiquement pure. Le reste est précipité dans les eaux-mères par addition d'alcool méthylique.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Dans un ballon de 1 litre à col rodé on introduit 740 g (4,4 mol.) d'acide bromhydrique à 48 0/0, auxquels on ajoute, en refroidissant, 122 g (2,0 mol.) de monoéthanolamine rectifiée pure, soit un excès de BrH de 10 0/0 par rapport à la théorie. Le mélange est rectifié au moyen d'une colonne à remplissage d'anneaux Raschig de 1 mètre, calorifugée et munie d'un rétrogradeur. On interrompt la distillation dès que la température atteint 120° au sommet de la colonne, quel que soit le taux de rétrogradation. Le tableau suivant montre la marche de l'éthérisation.

Temps	Température		cm <sup>3</sup> d'H <sub>2</sub> O distillés
	Liquide	Colonne	
0	120°	99°	0
30 minutes	124°5	100°	70 cm
1 heure	129°	—	140 —
30 minutes	132°	—	210 —
2 heures	133°	—	280 —
30 minutes	134°5	—	310 —
3 heures	136°	—	340 —
15 minutes	137°5	102°	350 —
30 minutes	139°	120°	360 —

Durée de l'opération : 3 heures 30 minutes.

Poids d'H<sub>2</sub>O distillée : 362 g. Titre en BrH..... 1,26 g

Poids du résidu, = 499 g. Titre en BrH..... 42,8 g

44,06 g = 0,544 mol.

Monoéthanolamine éthérisée = 2,4 — 0,544 = 1,856 mol. soit 92,8 0/0.

Le résidu encore chaud est versé dans un béccher de 1 litre et additionné de 100 cm<sup>3</sup> d'alcool éthylique. On fait cristalliser par refroidissement jusqu'à 10°, en agitant. On essore à la trompe, lave avec 2 fois 50 cm<sup>3</sup> d'acétone et sèche sous vide sulfurique.

Poids de produit cristallisé : 270,4 g.

On récupère l'alcool et l'acétone jointe aux eaux-mères, par rectification avec la même colonne et continue la distillation jusqu'à ce que la température s'élève de nouveau jusqu'à 139° dans le liquide. On fait alors cristalliser par refroidissement, sans addition d'alcool, lave et sèche comme ci-dessus.

Poids de produit cristallisé (2° jet) : 63,8 g.

Deux opérations semblables à la précédente donnent encore 27,1 g puis 11,2 g de cristaux. On obtient donc au total 372,5 g (1,82 mol) de bromhydrate de brométhylamine, soit un rendement de 91 0/0 de la théorie.

Les deux premiers jets sont parfaitement incolores, les 3° et 4° jets légèrement grisâtres. Le résidu, très coloré, est en partie constitué par du bromhydrate d'éthanolamine inaltéré.

*Taurine.* — Dans un ballon de 2 litres on introduit 1285 g de solution aqueuse

(1) J. CORTÈSE, *Am. Ch. Soc.*, 1936, 58, 191.

de sulfite neutre de sodium à 10 0/0 (1,02 mol) préparé à partir de sulfite anhydre ou de sulfite cristallisé à  $7H_2O$  et 205 g (1,0 mol) de bromhydrate de brométhalamine. On laisse la solution reposer 24 heures et concentre par évaporation au bain-marie à  $100^\circ$  jusqu'à 600 g. On fait cristalliser par refroidissement jusqu'à  $10^\circ$ , en agitant. On filtre à la trompe, lave avec 50  $cm^3$  d'alcool méthylique à 80 0/0 et sèche à l'étuve à  $100^\circ$ .

Poids de taurine cristallisée : 71 g. Titre en taurine pure : 98,6 0/0, soit 70 g.

Les eaux-mères, jointes à l'alcool de clairçage, sont concentrées de nouveau jusqu'à 500 g puis additionnées de 800 g (1.000  $cm^3$ ) d'alcool méthylique, après refroidissement à  $25^\circ-30^\circ$ , de façon à obtenir une solution à 80 0/0 d'alcool.

Poids de taurine cristallisée (2<sup>e</sup> jet) : 55 g. Titre en taurine pure : 73,2 0/0, soit 40 g.

Le rendement en taurine cristallisée est donc de 110 g, soit 88 0/0 de la théorie. La solution concentrée de  $BrNa$  (210 g), obtenue après récupération de l'alcool, titre encore 10,6 g de taurine. La réaction est donc à peu près quantitative.

La taurine de 2<sup>e</sup> jet à 73,2 0/0 est purifiée par dissolution dans 160  $cm^3$  d'eau à l'ébullition et cristallisation à  $10^\circ$ . On obtient 33 g de taurine à 98,8 0/0. Le rendement en taurine pratiquement pure est donc de 104 g, soit 82 0/0 de la théorie.

*Dosage de la taurine par la méthode de Kjeldahl.* — La minéralisation de la taurine par  $SO_4H_2$  concentré en présence de mercure présente des difficultés. Les chiffres trouvés sont toujours trop faibles et varient d'un essai à l'autre, même si l'on a soin de faire bouillir la solution sulfurique pendant 3 à 4 heures ainsi que le recommande P. Rumpf (1). L'addition d' $SO_4K_2$  n'améliore pas les résultats. Par contre, en présence de sulfate de cuivre les chiffres obtenus après 3 heures de chauffage sont parfaitement constants. Il en est de même avec le catalyseur mixte  $SO_4Cu-SO_4Hg$  à poids égaux. On opère comme suit : à une prise d'essai de 0,5 à 1 g on ajoute 25  $cm^3$  de  $SO_4H_2$  pur à  $66^\circ B$ , 5 g de  $SO_4K_2$  et 0,5 g de  $SO_4Cu$  cristallisé, le tout contenu dans un matras de 100  $cm^3$ . On chauffe 3 heures à l'ébullition et opère ensuite selon la technique habituelle, le cuivre étant déplacé de la solution aqueuse neutralisée par 3 g de Zn en poudre.

N (trouvé) = 11,11 — 11,12 — 11 — 12. N (théorique) = 11,20.

Rappelons que la taurine se titre également par acidimétrie, en présence de formaldéhyde, suivant la méthode de Buglia et Costantino (2).

Laboratoire des Services Chimiques de l'État.

### N<sup>o</sup> 91. — Sur deux règles de comparaison des systèmes monovariants ; par Raymond LAUTIE (6.5.42).

Sous une même pression, deux systèmes monovariants physiquement semblables, admettant nécessairement une phase gazeuse, ont leurs températures absolues  $T_1$  et  $T_2$  reliées par la formule généralisée de Ramsay et Young :

$$T_2 = \frac{a \cdot T}{1 + b \cdot T_1}$$

ou encore par la formule logarithmique :

$$\log(T_2) = a \cdot \log(T_1) + b,$$

pourvu que la pression ne dépasse pas quelques atmosphères. Ces règles applicables à la sublimation, à la vaporisation, aux mélanges de carbures d'hydrogène pour un même rapport volumétrique liquide-gaz constant, enfin à la dissociation du type « solide-gaz » et du type « liquide-gaz » :

1<sup>o</sup> Sont plus précises que celle de « Bouzat-Young » ;

2<sup>o</sup> Démontrent l'insuffisance de la règle de « Trouton-Le Chatelier-Matignon ».

Application aux essences d'aviation. Extension sous certaines restrictions, aux solutions saturées.

#### 1<sup>o</sup> Considérations générales sur les systèmes monovariants.

Un système monovariant à la température absolue  $T$ , admet la pression  $P$ . Inversement, la connaissance de  $P$  implique celle de  $T$ . Parmi ces systèmes réversibles, je cite surtout la sublimation, la fusion et la vaporisation du liquide pur qui obéissent à la relation rigoureuse de Clapeyron :

$$(1) \quad Q = \frac{T}{E} \cdot \frac{dP}{dT} \cdot (V' - V)$$

(1) P. RUMPF, *Bull. Soc. chimique*, 1938, 5, 871.

(2) BUGLIA et COSTANTINO, *Zeitschrift für phys. Chemie*, 82, p. 452.

où  $(V'-V)$  est la variation du volume moléculaire de l'état initial  $V$  à l'état final  $V'$ ; où  $E$  est l'équivalent mécanique de la chaleur et  $Q$  la chaleur latente moléculaire mise en jeu dans la transformation. Dans le cas de la sublimation et de la vaporisation, pour des pressions inférieures ou égales à une atmosphère, le volume  $V$  du liquide et *a fortiori* du solide est négligeable devant celui  $V'$  de la vapeur. Dans ces mêmes conditions, on admet que la phase vapeur suit en première approximation, la loi de Mariotte-Gay-Lussac :  $\frac{P \cdot V'}{T} = R$ . Avec de telles simplifications, dont la dernière n'est pas très correcte, on arrive facilement à :

$$(2) \quad Q = 2 \cdot T^2 \cdot \frac{dP}{P}$$

Depuis Regnault, on pose que  $Q$  est décomposable en polynôme, en général du second degré, au-dessous de trois atmosphères.

$$(3) \quad Q = Q_0 - \alpha \cdot T - \beta \cdot T^2$$

Donc :

$$(4) \quad \text{Log}(P) = A - \frac{Q_0}{2T} - \frac{\alpha}{2} \cdot \text{Log}(T) - \frac{\beta}{2} \cdot T$$

La constante d'intégration ( $A$ ) mise à part, les autres constantes de (4) sont imposées par (3). En fait, l'expérience m'a montré que dans l'intervalle où (2) et (3) sont satisfaites,  $\text{Log}(P)$  ne suit (4) avec précision qu'en prenant *des constantes autres que les constantes thermodynamiques*. Par un choix convenable des nouvelles constantes tirées exclusivement des données sur les tensions de vapeur, je trouve que :

$$(5) \quad \log(P) = A - \frac{B}{T} - C \cdot \log(T) - D \cdot T$$

est correcte dans un intervalle beaucoup plus grand que l'on ne supposerait *a priori*. Pour la vaporisation, il m'arrive souvent de vérifier cette dernière relation (empirique par la valeur des constantes et théorique par la forme mathématique, donc semi-empirique), depuis les très basses températures jusqu'au voisinage du point critique, c'est-à-dire dans les deux domaines extrêmes où (3) est grossièrement inexacte. Les constantes empiriques peuvent différer sensiblement suivant le choix du domaine expérimental, pour les calculs, sans que le résultat global  $\log(P)$  soit différent. Cette constatation importante explique, sans la théorie quantique des chaleurs spécifiques, qu'on puisse poser souvent que ( $C$ ) est une constante universelle. Pareille hypothèse n'entraîne que rarement une erreur sur la pression.

Dans les cas usuels, tous éloignés d'une part des basses pressions et d'autre part du point critique, la décomposition de la chaleur latente moléculaire de vaporisation en polynôme est une hypothèse suffisamment correcte. Le désaccord observé entre les constantes thermodynamiques et les constantes empiriques provient donc surtout de l'équation d'état de la vapeur saturante. De même, que les gaz réels, les vapeurs réelles, aux pressions ordinaires et même assez faibles, n'obéissent pas à la loi de Gay-Lussac et (2) n'est que plus ou moins approchée. Sauf pour des études particulières, on n'a pas besoin en pratique, d'une relation aussi compliquée que (5). Dans l'intervalle où  $P$  varie entre zéro et deux atmosphères, on se contente avantagusement de la formule empirique simplifiée :

$$(6) \quad \log(P) = A - \frac{B}{T} = \frac{B}{T_e} \left( 1 - \frac{T_e}{T} \right)$$

où  $T_e$  est la température d'ébullition normale et ( $P$ ) la pression exprimée en atmosphères.

Une telle relation s'applique à tous les systèmes monovariants réversibles admettant une phase gazeuse au moins et pour lesquels la pression ne dépasse pas deux atmosphères. Elle reste satisfaisante tant qu'elle est empirique, c'est-à-dire tant que l'on ne relie pas  $B$  à  $Q_0$  ou à  $Q_e$  mesurée à  $T_e$ .

## 2° Entropie moléculaire sous une atmosphère.

A la suite des recherches du physicien irlandais Trouton (1884) complétant celles de Despretz (1823), divers savants (Matignon, de Forcrand, Le Chatelier, Nernst...) ont montré que :

$$(7) \quad \frac{Q_e}{T_e} = K$$

La constante  $K$  caractériserait le type de transformation physique du système monovariant dont une phase est gazeuse. Elle voisine  $3.11 = 33$  pour la sublimation et la dissociation du type « solide-gaz ». Elle vaut environ  $2.11 = 22$  pour la vaporisation. On dirait que sous une atmosphère, les systèmes monovariants admettent un quantum d'entropie égal à onze. En réalité, tous ces résultats ne sont qu'approchés et même parfois faux. Les travaux de de Forcrand et de Nernst ont montré la coïncidence heureuse qui permet à Trouton d'énoncer sa loi dans le cas de la vaporisation. L'entropie moléculaire de vaporisation est en fait une fonction unique et croissante de  $T$ , mais admettant un pseudopalier au voisinage de 22 pour les  $T$  moyens, seuls cas que Trouton pouvait étudier. Plus simplement encore, j'écris :

$$\frac{L_e}{T_e} = \frac{20}{3} \cdot \log(L_e) - 4$$

Je fais des constatations semblables avec la sublimation. Pour la fusion je n'ai pu trouver une fonction générale de  $T$ , englobant tous les solides habituels, même en éliminant les cas litigieux dus à la polymérisation. Le poids moléculaire vrai des solides est parfois fort mal connu. Dans un cristal, c'est celui des  $N$  cellules identiques à  $(p)$  atomes —  $N$  est le nombre d'Avigadro. Ces cellules cristallines jouant le rôle des molécules gazeuses, sont déterminables en particulier par l'étude complète des chaleurs spécifiques. Par exemple, le cristal de chlorure mercureux a pour poids moléculaire  $\text{Cl}_2\text{Hg}_2$ , comme la vapeur. De plus, le volume moléculaire dépend à la fois du poids moléculaire et de la densité. Tant que le système cristallin se conserve, la densité part du zéro absolu, avec une dérivée nulle, puis décroît lentement, d'une façon continue. L'allotropie apporte dans la courbe, des cassures souvent nettes. Cependant, on a observé parfois de véritables intervalles de transition dans lesquels la densité mal définie dépend de la rapidité de variation de température, de son sens et des effets thermiques antérieurs. Une différence, en général importante, existe entre la densité des macrocristaux et celle des microcristaux. Le travail mécanique antérieur (étirement, cisaillement, compression, martelage, à diverses fréquences), le recuit, autrement dit toute l'histoire des traitements subis par le solide, influe sur la densité.

Quand ces difficultés sont résolues, j'arrive à des résultats acceptables en classant les solides par familles « correspondantes » de Carlsohn-Lauté ou par séries homologues directes (paires ou impaires) et en faisant correspondre à chacune d'elles une fonction  $\frac{Q}{T}$  de  $T$ , qui leur est assez caractéristique.

Avec les systèmes monovariants de dissociation du type « solide-gaz », je groupe par type d'équation chimique. Dans chaque groupe la courbe  $\left(\frac{Q_e}{T_e}, T_e\right)$  admet un pseudopalier plus ou moins étendu. L'ordonnée du pseudopalier, variable d'un groupe à l'autre, ne s'écarte pas trop de 33, de sorte que cette valeur moyenne représente à peu près l'entropie aux températures moyennes.

### 3° Formule de « Young-Bouzat ».

Sous une même pression, deux systèmes monovariants réversibles, physiquement identiques, obéissent d'après Young et Bouzat, à la relation :

$$(8) \quad T_2 = a \cdot T_1 = \frac{T_{e2}}{T_{e1}} \cdot T_1$$

Ceci impose à (4) les conditions suivantes :

$$\alpha_1 = \alpha_2$$

$$\frac{\beta_1}{\beta_2} = \frac{Q_{e1}}{Q_{e2}} = a$$

qui portées dans (3) donnent à la même pression :

$$\frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1}; \quad \frac{Q_{e2}}{T_{e2}} = \frac{Q_{e1}}{T_{e1}}$$

On retrouve alors, la loi de Trouton-Le Chatelier. D'après ce qui précède, la loi de Young-Bouzat ne peut être ni générale, ni très précise. Elle ne s'applique qu'autour et au-dessous d'une atmosphère, à des systèmes très voisins, dont les entropies correspondent aux pseudopaliers des courbes  $\left(\frac{Q_e}{T_e}, T_e\right)$ .

4<sup>o</sup> Formule de Ramsay-Young.

Dans le cas de la vaporisation des liquides purs normaux, Ramsay et Young ont remplacé (8) par :

$$(9) \quad T_2 = \frac{a \cdot T_1}{1 + b \cdot T_1}$$

J'ai étendu (9) à la vaporisation des liquides purs très différents, à la sublimation, à la dissociation, à tous les systèmes monovariants dont une des phases est gazeuse, sous des pressions inférieures à quatre atmosphères. Elle est donc supérieure à (8) puisqu'elle s'applique à tous ces systèmes monovariants et dans un domaine plus étendu de pressions, sans la sérieuse restriction des entropies presque égales.

A première vue, elle ne paraît que la conséquence mathématique de (6) et deviendrait alors :

$$(10) \quad T_2 = \frac{(B_2/B_1) \cdot T_1}{1 + \left( \frac{B_2 \cdot T_{e1} - B_1 \cdot T_{e2}}{B_1 \cdot T_{e1} \cdot T_{e2}} \right) \cdot T_1}$$

En réalité, il n'en est pas ainsi. En effet, le domaine de validité de (9) est beaucoup plus grand que celui de (6) et de (10). De plus, d'autres formules aussi précises que (6), mais différentes par la forme mathématique, par exemple celle de Joseph Bertrand, conduisent aussi à (9). On peut être tenté de dire que nécessairement, elle est plus longtemps exacte que celle de Bouzat parce qu'on introduit une seconde constante. En fait, elle se vérifie dans un aussi grand intervalle et pour des systèmes très différents, parce qu'elle correspond de plus près, à la réalité physique. Sa supériorité sur (8) est d'autant plus nette que les deux systèmes monovariants à comparer sont plus dissemblables ou que leurs  $T_e$  sont plus éloignées l'une de l'autre, ou que l'intervalle des pressions s'élargit davantage.

La formule d'Antoine (1888) à trois constantes, que j'ai généralisée pour tous les systèmes précédents :

$$(11) \quad \log P = A - \frac{B}{T + C}$$

me permet d'obtenir une relation plus compliquée que celle de Ramsay et Young :

$$(12) \quad T_2 = \frac{a \cdot T_1 + k}{1 + b \cdot T_1}$$

égale à (9) pour  $k$  nul. Dans l'ensemble, surtout aux basses pressions, et malgré l'introduction de la constante supplémentaire  $k$ , elle n'admet pas un domaine de validité supérieur à celui de (9), bien au contraire et conduit à des calculs nettement plus compliqués. Ceci démontre bien que l'addition d'une nouvelle constante n'augmente pas forcément la précision d'une formule. Il faut encore que la nouvelle fonction corresponde de plus près à la réalité physique.

En introduisant (9) dans (2), j'obtiens, sous la même pression :

$$(13) \quad Q_2 = a \cdot Q_1$$

qui s'écrit encore :

$$(14) \quad Q_2/T_2 = Q_1/T_1 \cdot (1 + b \cdot T_1)$$

*a priori* seulement valable autour et au-dessous d'une atmosphère, à cause de l'assimilation de la vapeur à un gaz parfait. Cependant, l'expérience m'a montré que (13) et (14) sont meilleures que ne le laisse prévoir la théorie, puisque correctes jusque vers trois atmosphères. En particulier (14) précise la règle de Trouton-Le Chatelier et la corrige. La relation des tensions de vapeur (4) est incompatible avec (9). Par contre (15) la satisfait :

$$(15) \quad \log P = A - B/T + C \cdot \text{Log} \frac{(1 + D \cdot T)}{T}$$

ce qui fournit :

$$(16) \quad Q = Q_0 - \frac{\alpha \cdot T}{1 + \beta \cdot T}$$

en posant la condition particulière :

$$C_1 = C_2 = \dots$$

La formule (16) s'applique bien à la vaporisation jusque assez près du point critique. L'exemple suivant est déduit des mesures de Young sur l'isopentane :

$$l = 101,7 - \frac{0,0486 \cdot T}{1 + 0,001582 \cdot T}$$



dissociation sous une atmosphère moins éloignée. Certains écarts sont dus plutôt à des incertitudes expérimentales qu'à l'insuffisance de la règle.

Pour les systèmes monovariants du type « liquides-gaz » et « liquides + solides — gaz », toutes les remarques précédentes subsistent tant que la phase vapeur maxima est volutivement beaucoup plus importante que les autres phases et se comporte comme un gaz dilué.

Si les systèmes monovariants sont entièrement gazeux, la règle subsiste avec exactitude tant qu'on compare des phases suffisamment diluées et des réactions homograpes ou assez voisines.

En résumé, la règle (9) satisfait tous les systèmes monovariants tant qu'ils ne sont pas chimiquement et physiquement trop éloignés et tant que la pression totale, n'étant pas trop supérieure à deux atmosphères, permet de considérer les phases non gazeuses comme négligeables devant la phase vapeur et celle-ci comme un gaz dilué.

### 5° Formule de van der Waals.

Van der Waals, par application de sa loi des états correspondants, a admis pour la tension de vapeur des liquides normaux, la relation générale (17) à constante universelle ( $\alpha$ ) correcte du zéro absolu au point critique ( $T_c, P_c, V_c$ ).

$$(17) \quad \log \frac{P_c}{P} = \alpha \left( \frac{T_c}{T} - 1 \right)$$

Pour une même pression réduite  $\pi = \frac{P}{P_c}$ , tous les liquides purs auraient même

température réduite  $\theta = \frac{T}{T_c}$ , en accord en définitive avec la règle initiale de

Young  $\theta_2 = \theta_1$  et par conséquent avec celle de Trouton si on admet avec Guye, que sous une atmosphère, les températures sont correspondantes. J'ai constaté que ces résultats ne sont pas bien vérifiés, surtout si les liquides normaux sont chimiquement différents. Cette inexactitude tient à plusieurs causes. D'abord

$\log P$  n'est pas linéaire en  $\frac{1}{T}$  dans un assez large intervalle de températures

réduites. En toute rigueur, pour un corps normal donné, le coefficient angulaire ( $\alpha$ ) varie notablement avec la température. Ceci n'est pas étonnant puisque la formule (5) est suffisamment correcte entre zéro et  $T_c$ . Si pour divers liquides purs,

minéraux ou organiques, je porte en ordonnées  $\log \frac{P_c}{P}$  et en abscisses  $\left( \frac{T_c}{T} - 1 \right)$ , j'ob-

tiens en réalité non pas une droite unique mais bien un large faisceau de courbes qui converge vers l'origine (point critique). Une seule courbe ne peut pas représenter ni tous les corps purs, ni un groupe de corps de poids moléculaires voisins, ni un groupe de corps chimiquement voisins. Par exemple, il serait faux de dire que tous les gaz nobles ont même courbe réduite. En conséquence, la loi des états correspondants ne s'applique pas, même aux corps homograpes, ou homologues ou homéomères. Au point critique, je constate que la tangente à la courbe varie régulièrement en fonction de  $T_c$ . Elle croît d'abord rapidement avec  $T_c$ , puis moins vite jusqu'à présenter un pseudopalier aux  $T_c$  moyens et enfin à nouveau, plus fortement. C'est dans le domaine du pseudopalier qu'on peut parler d'états correspondants. Pour les liquides purs polymérisés, le coefficient angulaire précédent est nettement supérieur à celui de la fonction précédente, ce qui réciproquement permet de se faire une idée assez précise de la polymérisation.

J'améliore (9) en remplaçant les  $T$  sous une même pression, par les  $\theta$  sous une même pression réduite :

$$(18) \quad \theta_2 = \frac{m \cdot \theta_1}{1 + n \cdot \theta_1}$$

Comme  $n$  diffère de  $m - 1$ , elle n'est pas satisfaite près du point critique.

La formule empirique (18) permet des calculs plus précis que (9), dans un plus large intervalle. Il est plus exact de comparer deux liquides non pas sous la même pression, mais sous la même pression réduite. Cependant (18) faisant intervenir la connaissance des données critiques, est moins pratique que (9).

Soit  $\Delta$  le double du diamètre des densités réduites du liquide et de sa vapeur en équilibre.

La loi de Mathias :

$$(19) \quad \Delta = (2 + \alpha) - \alpha \cdot \theta$$

donne, pour les comparaisons, à même température réduite, entre  $T_1$  et  $T_2$ :

$$(20) \quad \Delta' = \frac{\alpha'}{\alpha} \cdot \Delta + \frac{2}{\alpha} (\alpha - \alpha')$$

Comme  $\alpha$  varie d'un corps à l'autre, le rapport  $\alpha'/\alpha$  n'égale pas l'unité, et les diamètres réduits ne se correspondent pas. La seconde loi de Mathias, pour les comparaisons à même pression réduite, est:

$$(21) \quad \Delta' = B \cdot \Delta + 2 (1 - B)$$

L'expérience montre que (B) varie d'un groupe de deux liquides à l'autre et diffère en général de  $\frac{\alpha'}{\alpha}$ , bien qu'en étant assez voisin. En remplaçant dans (21) les  $\Delta$  par leur valeur déduite de (19), on a:

$$(22) \quad (\theta' - 1) = B \cdot \frac{\alpha}{\alpha'} \cdot (\theta - 1)$$

Le coefficient angulaire  $B \cdot \frac{\alpha}{\alpha'}$  s'écarte légèrement de l'unité et varie d'un couple à l'autre. Comme la chaleur de vaporisation  $l$  peut s'écrire (Lautié):

$$(23) \quad l = l_0 \cdot (l - \theta)^{0,4}$$

je trouve sous la même pression réduite:

$$(24) \quad l_2 = a \cdot l_1$$

présentant une grande analogie avec (13), mais très supérieure puisque valable jusqu'au voisinage du point critique. Par exemple, pour la comparaison du tétrachlorure de carbone  $l_2$  avec l'hexane  $l_1$ , j'ai depuis la température ordinaire jusqu'à 10° environ au-dessous des températures critiques:

$$l = 0,575 \cdot l_1$$

J'améliore (24) par:

$$(25) \quad \log l_2 = a \cdot \log l_1 + b$$

qui revient à admettre que les exposants de (23) diffèrent légèrement d'un liquide à l'autre. D'où je déduis:

$$(26) \quad l - T \cdot \frac{dl}{dT} \neq \text{constante}$$

tant que  $\Delta < 0,7$ , parce que l'exposant de (23) varie entre 0,35 et 0,55.

La fonction (22) infirme d'abord les états correspondants parce que  $\frac{B \cdot \alpha}{\alpha'}$  n'égale pas l'unité et ensuite ne s'applique pas aux basses pressions. La courbe vraie part de zéro, pour se raccorder vers  $\theta = 0,5$  à la droite (22) qui ne passe pas par l'origine. Ces résultats sont conformes à ceux de Brillouin (1893), Raveau (1897), Kirstine Meyer (1900) et Daniel Berthelot (1900).

### 6° Formule logarithmique de comparaison.

J'ai vérifié que la formule:

$$(27) \quad \log T_2 = a \cdot \log T_1 + b$$

conduit, pour des calculs presque aussi simples que ceux de (9), à des résultats remarquables dans un domaine étendu. Elle s'applique à tous les cas prévus pour (9), en particulier à la vaporisation des liquides purs et des mélanges de liquides sous rapport volumétrique constant, aux systèmes monovariants de dissociation. Quand (a) vaut un, on retrouve la loi de Bouzat.

### 7° Remarque sur les solutions saturées.

Sous la même pression osmotique ou la même tension de vapeur, les règles (9) et (27) sont applicables aux solutions saturées dans un solvant quelconque. Dans un mémoire ultérieur, je préciserai les conditions restrictives.

## 8° Conclusions.

Sous une même pression, deux systèmes monovariants, admettant les températures absolues  $T_1$  et  $T_2$ , obéissent à la règle :

$$T_2 = \frac{a \cdot T_1}{l + b \cdot T_1}$$

sous les conditions strictes suivantes :

- 1° La pression totale est inférieure à quatre atmosphères;
- 2° Le nombre des phases et leur nature physique sont les mêmes dans les deux systèmes;
- 3° Une des phases est nécessairement gazeuse.
- 4° Les équations chimiques sont homographes ou assez voisines si les deux systèmes n'ont qu'une seule phase alors gazeuse. La précision est d'autant plus grande que les systèmes sont plus proches. La connaissance de la courbe ( $P, T_1$ ) implique celle de tous les ( $P, T_2$ ) à partir de deux données expérimentales. La règle ci-dessus montre que la loi de « Trouton-Le Chatelier » n'est qu'approchée et même parfois inexacte. Elle ne résulte pas de la relation logarithmique des tensions de Dupré-Hertz et, par cela même, ne fait pas double emploi avec cette dernière.

Ramsay et Young ont découvert cette règle en 1885, pour la vaporisation des liquides normaux, chimiquement voisins. Au cours de ce mémoire, j'ai précisé son domaine de validité, sa valeur théorique et sa valeur pratique. Je l'ai successivement étendue à la vaporisation de liquides très différents, à la sublimation, aux mélanges liquides, tels que les essences de pétrole et aux dissociations chimiques.

Dans tous les cas précédents, je la remplace par :

$$\log T_2 = a \cdot \log T_1 + b$$

guère plus compliquée et souvent plus précise.

**N° 92. — Note de laboratoire. — Sur les combinaisons des oses et des diholosides avec l'aldéhyde acétique; par R. SUTRA (27.3.42).**

La paraldéhyde, en présence de  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , se condense avec les sucres en donnant des dérivés éthylidéniques correspondant à une molécule d'aldéhyde acétique par groupement hexose. En particulier, avec le glucose on a un mélange constitué par le 4.6-éthylidène glucose et un éthylidène glucose sirupeux donnant une phénylhydrazone bien définie. Avec le maltose et le saccharose on obtient des dérivés diéthylidéniques.

L'étude des composés acétoniques des oses a fourni des précisions intéressantes au point de vue de la constitution des sucres.

Les combinaisons des sucres avec l'aldéhyde acétique ont été peu étudiées; aussi, j'ai repris cette question et j'ai pu, en particulier, obtenir des diéthylidène-maltose et diéthylidènesaccharose : premiers exemples d'une combinaison aldéhydique avec un diholoside.

Ces combinaisons résultent de l'action de la paraldéhyde (400  $\text{cm}^3$ ) sur un sucre (16 g) en présence d'un catalyseur ( $\text{SO}_4\text{H}_2$  0,02  $\text{cm}^3$ ). C'est l'acide sulfurique qui s'est révélé l'agent de condensation le plus actif parmi les autres catalyseurs essayés : sulfate de cuivre anhydre, sulfate de sodium anhydre, chlorure de zinc. Le mélange réactionnel est agité jusqu'à dissolution complète, ce qui demande, en général, environ 24 heures. Après neutralisation de l'acide sulfurique par le carbonate de baryum, la paraldéhyde est éliminée par distillation sous pression réduite; le sirop obtenu est repris par de l'alcool absolu, celui-ci éliminé également par distillation sous pression réduite. Cette dernière opération est répétée de manière à éliminer les dernières traces de paraldéhyde du sirop obtenu.

Auparavant, Helferich et Appel (1) avaient obtenu le 4.6-éthylidène glucose par action de la paraldéhyde (90 g) sur le glucose (25 g) en présence d'acide sulfurique (0,22  $\text{cm}^3$ ). Dans ce cas, il y a insuffisamment de paraldéhyde pour dissoudre le produit formé qui reste en suspension. La réaction est également lente et demande environ une journée d'agitation malgré la proportion relativement grande de catalyseur.

Précédemment à ce travail, un autre éthylidène glucose avait été préparé par Hill et Hibbert (2) par action de l'acétylène sur le glucose dissous dans l'éthylène-glycol en présence de sulfate mercurique et d'acide sulfurique. Ces auteurs ont obtenu un sirop qu'ils ont considéré comme un éthylidène glucose par analogie avec l'action de l'acétylène sur l' $\alpha$ -méthylglucoside où, dans ce cas, on obtient

(1) HELFERICH et APPEL, *Ber.*, 1931, 64, 1841. — (2) HILL et HIBBERT, *Amer. Chem. Soc.*, 1923, 45, 3115.

un monoéthylidène  $\alpha$ -méthylglucoside cristallisé. Pour l'éthylidène glucose sirupeux, ils ne donnent ni analyse, ni pouvoir rotatoire, ni dérivé caractéristique.

En employant les proportions indiquées précédemment on obtient pour le glucose un sirop qui est dissous dans le minimum de chloroforme ou d'alcool absolu, cette solution est alors portée dans la glacière. Au bout de plusieurs jours il cristallise en faible proportion une substance qui est séparée de la solution. Elle est identique au 4.6-éthylidène glucose (point de fusion, mutarotation et pouvoir rotatoire, phénylosazone : aiguilles jaunes F. 185-186° ( $\alpha$ )<sub>D</sub> = - 79°,6 CHCl<sub>3</sub>). Après élimination du solvant il reste un sirop, peu soluble dans l'eau froide, réduisant la liqueur cupro-potassique et fournissant une phénylosazone bien cristallisée F. 175° ( $\alpha$ )<sub>D</sub> = 59°,9 CHCl<sub>3</sub>. Cette dernière est obtenue cristallisée en milieu hydro-alcoolique, puis recristallisée dans l'acétone aqueuse; la phénylosazone correspondant au 4-6 étant assez soluble dans un tel milieu reste en solution. Le sirop est donc un isomère du 4.6-éthylidène glucose, caractérisé par sa phénylosazone, et qui doit vraisemblablement se trouver dans le produit préparé par Hill et Hibbert.

L'action de la paraldéhyde sur le glucose conduit donc à un mélange de monoéthylidènes glucoses. Cette action est générale pour les oses et je l'ai vérifié pour le glucose mercaptan, le lévulose, le mannose et le galactose. En particulier avec le lévulose le sirop est constitué par un mélange dont une partie ne donne pas de phénylosazone et dont l'autre donne une phénylosazone identique à celle obtenue avec l'éthylidène sirupeux (( $\alpha$ )<sub>D</sub> = + 60°,2 CHCl<sub>3</sub>).

Avec les diholosides (maltose et saccharose) j'ai obtenu des produits sirupeux correspondant à des diéthylidènes. Le diéthylidène maltose est insoluble dans l'eau froide et ne réduit pas la liqueur cupro-potassique.

On voit donc, d'une manière générale, qu'une seule molécule d'aldéhyde acétique réagit par groupe hexose.

Institut de Biologie physico-chimique. Service de biochimie.

### N° 93. — Sur les spectres de diffraction aux rayons X des différentes variétés d'amidon; par R. SUTRA (2.3.42).

Les spectres de diffraction aux rayons X des différentes variétés d'amidon se classent en deux groupes: type blé et type pomme de terre. Ces diagrammes diffèrent par les intensités relatives de quelques anneaux; certains pouvant être absents dans l'un ou l'autre groupe, les autres anneaux se correspondant. Il n'y a pas lieu de faire une distinction entre le type blé et le type arrow-root.

L'étude des spectres de diffraction aux rayons X des différentes variétés d'amidon a donné lieu à certaines controverses et un doute subsistait quant à la classification des différents diagrammes obtenus (1, 2 et 3).

Aussi il m'a paru intéressant de reprendre complètement cette question en examinant les spectres de diffraction d'un grand nombre de variétés d'amidon pour la raie Cu K $\alpha$ .

Les échantillons d'amidon ou de farine examinés provenaient principalement des collections de l'Institut National d'Agronomie de la France d'Outre-Mer et du Museum National d'Histoire Naturelle.

De la comparaison et de l'étude des très nombreux diagrammes obtenus, il résulte que les amidons peuvent se classer en deux types que je désignerai, par simple commodité, sous les noms de type blé et type pomme de terre.

Voici les caractéristiques du diagramme type blé:

Distance entre l'amidon et la pellicule photographique: 4,93 cm.

Diamètre des anneaux en cm	Angle 2 $\theta$	Distance réticulaire en angstroms	Intensité
0,95	5°30'	16,0	moyenne
1,75	10°4'	8,78	faible
1,95	11°11'	7,90	faible
2,60	14°46'	5,99	forte
2,95	16°40'	5,31	forte
3,15	17°43'	5,00	forte
3,55	19°48'	4,48	faible
4,15	22°50'	3,89	forte
4,85	26°12'	3,40	faible
5,75	30°15'	2,95	faible
6,50	33°24'	2,68	faible
7,70	37°59'	2,37	très faible
9,20	43° 1'	2,10	très faible
10,90	46°45'	1,94	très faible

Les variétés suivantes d'amidon correspondent à ce diagramme: arrow-root (5 variétés de différentes colonies), Marantha Arundinacea, fécula d'Envers (Marantha), manioc (Manihot Utilissima), Cycas Circinalis, fécula de patate douce (Convolvulus Batatas), fécula du chou caraïbe, fécula de topinambour, farine de banane, Batatas paniculata, fécula de patate, fécula de manioc moussache (2 variétés), farines de riz, de seigle, de haricots, de lentilles, de pois, amidon de blé, amidon de maïs, farine de plantain (Musa paradisiaca), amidon de Taro, fécula de Cucurbita Pipo, sagou, tapioca, Aponogetin momostachyum, Arom Italicum, Draconium polyphyllum, farine de Zayore (Xanthosoma sagittifolium).

Les caractéristiques du diagramme type fécula sont les suivantes :

Diamètre des anneaux en cm	Angle $2\theta$	Distance réticulaire en angstroms	Intensité
0,95	5°30'	16,0	forte
1,75	10° 4'	8,78	faible
1,95	11°11'	7,90	faible
2,45	13°57'	6,34	moyenne
2,60	14°46'	5,99	moyenne
3,00	16°56'	5,23	forte
3,50	19°33'	4,54	faible
3,90	21°35'	4,11	Moyenne
4,30	23°34'	3,77	moyenne
4,75	25°43'	3,46	faible
5,80	30°28'	2,93	très faible
6,60	33°48'	2,65	très faible
7,70	37°59'	2,37	très faible

Distance entre l'amidon et la pellicule photographique: 4,93 cm.

Les variétés suivantes d'amidon correspondent à ce diagramme: fécula de pomme de terre, fécula du fruit de l'arbre à pain, Cucumis prophetarum, Canna Edulis, fécula de Tolomane, fécula de Cousse Couche (Discorea bulbifera).

Les différences entre les deux types sont les suivantes :

Fécula de pomme de terre	Blé
$d = 16 \text{ \AA}$ intensité forte	$d = 16 \text{ \AA}$ intensité moyenne
anneau net	anneau souvent flou
$d = 6,34$ intensité moyenne	n'existe pas
$d = 5,99$ intensité moyenne	$d = 5,99$ intensité forte
$d = 5,23$ intensité forte	$d = 5,31$ intensité forte
n'existe pas	$d = 5,00$ intensité forte
$d = 4,11$ intensité moyenne	n'existe pas
$d = 3,77$ intensité moyenne	$d = 3,89$ intensité forte

Tous les autres anneaux se correspondent.

Les constantes données pour les anneaux sont en accord avec les chiffres publiés par Naray-Szabo (1) et par Katz et ses collaborateurs (2). Ces derniers ont fait une distinction entre le type blé et le type arrow-root se basant sur le fait que l'anneau  $d = 16 \text{ \AA}$  n'existait pas pour le blé alors qu'il était d'intensité moyenne et très net pour l'arrow-root. Or, des très nombreux diagrammes obtenus pour le type blé, il résulte que cet anneau est toujours présent sans toutefois présenter la même netteté que dans le cas de l'arrow-root et qu'il ne peut s'agir de diffusion autour de la tache centrale. Il n'y a donc pas lieu de faire un groupe distinct pour l'arrow-root. Il faut remarquer que les farines ne donnent généralement pas de beaux diagrammes et ce fait est imputable aux impuretés qui donnent un voile général et également au commencement de dégradation dû aux procédés d'extraction. C'est pourquoi, jusqu'à présent, la présence de l'anneau  $d = 16 \text{ \AA}$  n'avait pas été signalé dans un grand nombre de variétés d'amidon (principalement les céréales).

Les anneaux  $d = 8,78$  et  $d = 7,90$  ne figurent pas dans les mémoires précédents (1 et 2), à la place se trouve dans le mémoire de Katz un anneau  $d = 8,34$  qu'il désigne comme anneau flou et Naray-Szabo indique la possibilité de deux anneaux.

Je n'ai pas cru devoir numéroter les anneaux: le numérotage est déjà différent dans les mémoires de Katz et de Naray-Szabo. Le plus simple est de désigner les anneaux par leur distance réticulaire; d'autant plus qu'un progrès technique peut permettre le dédoublement de certains anneaux.

Il est intéressant de signaler qu'en général les variétés d'amidon qui appartiennent au type blé proviennent de plantes dans lesquelles l'amidon, substance de réserve, se forme dans les parties aériennes de la plante (céréales); tandis que les variétés qui appartiennent au type pomme de terre, l'amidon se forme dans les parties souterraines de la plante (tubercules). Il est possible qu'il existe un lien entre cette observation et le fait que par une forte hydratation l'amidon type blé donne un

diagramme type pomme de terre, alors que dans les mêmes conditions le diagramme de la fécula n'est pas modifié.

Les diagrammes de rayons X ont été obtenus avec la collaboration de M. Charbonnière.

(1) S. V. NARAY-SZABO, *Lieb. Ann.*, 1928, 465, 299. — (2) KATZ et ses collaborateurs, *Zeit. phys. Chem. (A)*, 1930, 150, 37. — (3) S. V. NARAY-SZABO, *Zeit. phys. Chem. (A)*, 1930, 151, 420.

Institut de Biologie physico-chimique. Service Biochimie.

**N° 94. — Sur le gonflement de l'amidon et les modifications des spectres de diffraction de rayons X au cours de ce gonflement; par R. SUTRA (27.3.42).**

Le gonflement de l'amidon se produit en deux phases distinctes. Dans une première phase, il y a simple gonflement et aucune modification de propriétés. Dans la seconde phase la gélification se produit et les propriétés colloïdales de l'amidon se modifient. Ces phases se traduisent par deux droites nettement distinctes. Le gonflement a été étudié par action : de la température sur l'eau, d'une solution aqueuse de soude ou de sulfocyanures (Na, K, NH<sub>4</sub>, Ba, Ca) et de formamide.

Par dessiccation la structure de l'amidon révélée par les diagrammes de rayons X ne disparaît pas. Au cours de la gélification les amidons donnant un diagramme du type blé se modifient pour fournir un diagramme du type fécula (dimorphisme de l'amidon). Les spectres de diffraction obtenus par précipitation par l'alcool des empois d'amidon donnent des diagrammes de liquide; mais, ceux-ci ne constituent pas la preuve d'une étape intermédiaire entre le passage du type blé au type pomme de terre.

A la température ordinaire l'amidon est pratiquement insoluble dans l'eau et celle-ci n'a aucune action notable; il contient de 12 à 18 0/0 d'eau suivant les variétés. Cette teneur en eau dépend de la tension de vapeur. Dans une atmosphère saturée l'amidon absorbe plus de 30 0/0 de son poids en eau. Cette teneur diminue au fur et à mesure que la tension baisse, ce qui se vérifie en plaçant l'amidon dans un exsiccateur contenant des mélanges en proportions variables d'acide sulfurique et d'eau. Sous pression réduite en présence d'acide sulfurique ou mieux d'anhydride phosphorique l'amidon est complètement desséché; il est alors hygroscopique et reprend rapidement son eau dans l'atmosphère.

Les meilleurs spectres de diffraction de rayons X de l'amidon sont obtenus pour une teneur en eau de 16 0/0. Si la teneur en eau est plus élevée, plus faible ou nulle le voile de diffusion augmente; les anneaux de diffraction tendent à s'élargir et deviennent moins nets; ceux décrits d'intensité faible dans le diagramme normal tendent à disparaître.

On ne peut cependant pas en conclure que la structure révélée par les rayons X disparaît par dessiccation de l'amidon. D'après Katz et ses collaborateurs (1) les anneaux de diffraction correspondant à la fécula de pomme de terre disparaîtraient par dessiccation : ce fait n'a pu être vérifié sur une fécula préparée au laboratoire. Ces auteurs reconnaissent d'ailleurs que pour les autres variétés d'amidon, il n'est pas possible dans les mêmes conditions de faire disparaître les anneaux : ce qui est conforme aux observations indiquées précédemment sur tous les amidons.

L'eau, à froid, n'entraîne donc aucune modification dans la constitution de l'amidon.

Pour observer des transformations du spectre de diffraction de rayons X il faut qu'il y ait eu gonflement appréciable (formation d'empois ou gélification) de la micelle d'amidon. Ce gonflement se produit par action : soit de la chaleur (préparation classique de l'empois), soit à froid de solutions alcalines, de solutions saturées de sulfocyanures des divers métaux, soit par la formamide.

Par emploi de solutions aqueuses se soude on trouve les résultats suivants en fonction de la concentration : jusqu'à 6 N/100 très léger gonflement; de 7 à 8 N/100 gonflement appréciable, une faible partie de l'amidon passe en solution; de 8 N/100 à N/10 fort gonflement (gel), il y a toujours deux phases distinctes, la proportion d'amidon passé en solution devient plus importante; de N/10 à 1,3 N/10 presque tout l'amidon se disperse dans la solution alcaline; pour 1,3 N/10 il n'y a plus qu'une phase et l'empois est complètement formé. Ces résultats sont valables pour un mélange de 0,5 g d'amidon pour 20 cm<sup>3</sup> de solution alcaline et à la température du laboratoire (environ 20°).

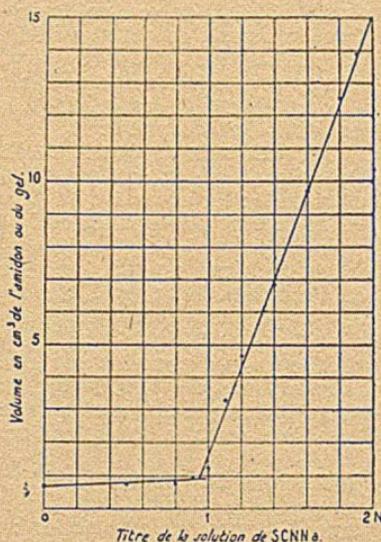
Avec une solution saturée de sulfocyanure de sodium la dispersion est totale, la solution est parfaitement limpide et se filtre facilement si la proportion d'amidon est inférieure à 2 0/0, il y a prise en masse par formation d'empois pour une proportion supérieure. Ce fait s'observe pour les autres sulfocyanures si la proportion d'amidon est supérieure à 3 0/0. Pour des concentrations moins élevées il y a formation de deux phases : une gelée plus ou moins opalescente et la solution

concentrée du sel contenant toujours une certaine proportion d'amidon. Avec les sulfocyanures de potassium et d'ammonium le résultat est comparable à celui des solutions de soude 8 N/100 à N/10; pour les sulfocyanures de baryum et de calcium à celles dont la concentration est supérieure à N/10.

Pour l'étude de ces phénomènes de gonflement, le procédé le plus pratique consiste à préparer dans des éprouvettes à gaz une solution de 15 cm<sup>3</sup> soit de soude, soit de sulfocyanure d'un titre connu; puis, peser exactement la quantité requise d'amidon (0,4 g), agiter quelques minutes énergiquement le mélange, répéter l'agitation de temps en temps pendant quelques heures et finalement lire au bout de 24 heures le volume d'amidon ou de gel en tapotant légèrement de façon à avoir une surface plane. Dans ces conditions les nombres sont reproductibles et donnent l'allure générale du phénomène qui est la même aussi bien pour une solution alcaline que pour une solution de sulfocyanure.

Voici, à titre d'exemple, les mesures faites avec un amidon de blé (0,4 g) et une solution de sulfocyanure de sodium (15 cm<sup>3</sup>):

Titre de la solution de sulfocyanure (en normalité)	Volume occupé par l'amidon ou le gel en cm <sup>3</sup>
0	0,70
0,5	0,75
0,8	0,80
0,9	0,90
1	1,25
1,1	3,35
1,2	4,65
1,4	6,85
1,6	9,70
1,8	12,50
1,9	13,90
2	15



La première droite traduit le simple gonflement (première phase), la seconde la formation d'empois ou gélification (deuxième phase); le point d'intersection peut définir à une température donnée le titre à partir duquel la gélification commence. Notons qu'au cours du simple gonflement l'amidon conserve le même spectre de diffraction de rayons X que l'amidon primitif.

Le grain d'amidon gonfle à froid dans la formamide, sans toutefois s'y disperser comme il le fait dans l'eau chaude. Si l'on agite un mélange de formamide et d'amidon, on constate après repos deux phases, la phase inférieure est une gelée constituée par le grain d'amidon gonflé dans la formamide, la couche supérieure par de la formamide pure. La quantité de formamide contenue dans une gelée est variable d'un échantillon d'amidon à l'autre. Si l'on reprend la gelée par l'eau, il se forme un empois qui, placé sur une assiette poreuse, donne, par dessiccation une plaque translucide. Celle-ci possède la propriété de gonfler dans l'eau à froid et de ne pas se désagréger ou se disperser sous l'action de l'eau bouillante même sous pression à 140°. Ces plaques peuvent être également obtenues soit avec

l'empois préparé dans l'eau chaude, soit avec une solution alcaline, soit avec une solution de sulfocyanure.

Tout gonflement de l'amidon entraîne donc des modifications de l'amidon primitif: une partie se dissout toujours et l'autre donne un amidon qui se gonfle dans l'eau froide; ces propriétés sont plus ou moins accusées suivant le réactif employé.

Rappelons que l'amylopectine et l'amylose sont préparées après gonflement de l'amidon dans des solutions de soude dont la concentration varie entre 7 N/100 et 8 N/100; les faits indiqués précédemment montrent bien que ces substances ne peuvent être considérées comme les deux constituants de l'amidon: ce qui est encore souvent indiqué dans la littérature actuelle (1, 2 et 3).

Pour observer des modifications du spectre de diffraction de rayons X il faut qu'il y ait eu au préalable gélification de la micelle d'amidon; cette action se manifeste comme nous venons de le voir par élévation de température d'une suspension d'amidon dans l'eau ou par addition à froid d'une solution alcaline, ou d'une solution saturée de sulfocyanure, ou de formamide à l'amidon.

Pour étudier l'action de l'eau seule, j'ai préparé des lamelles de la façon suivante: 0,5 g d'amidon sont chauffés progressivement et en agitant dans 35 cm<sup>3</sup> d'eau jusqu'à ce que l'amidon et l'eau ne constituent plus qu'une phase. Cette pâte semi-fluide est étendue sur une plaque poreuse de 10 cm. de côté. Au bout de quelques heures il est possible, dans la plaque translucide formée, de découper des lamelles qui ont été examinées aux rayons X.

J'ai indiqué précédemment (4) que les différentes variétés d'amidon pouvaient se classer au point de vue de leurs spectres de diffraction de rayons X en deux types: type blé et type pomme de terre.

L'expérience montre que les diagrammes de lamelles donnent pour toutes les variétés d'amidon le même spectre qui est un spectre type pomme de terre; c'est-à-dire que tous les amidons donnant un spectre type blé se transforment et donnent finalement un spectre type pomme de terre.

Des essais de tension sur ces lamelles n'ont provoqué aucun phénomène d'orientation. Les mêmes lamelles peuvent être obtenues et les mêmes observations faites avec une solution saturée de sulfocyanure de sodium (0,5 g amidon, 35 cm<sup>3</sup> solution saturée titre 3,45 N; lamelle préalablement lavée à l'eau avant examen aux rayons X) et une solution diluée de soude (0,5 g amidon, 35 cm<sup>3</sup> d'eau; à ce mélange on ajoute lentement et en agitant 5 cm<sup>3</sup> NaOH N). Les diagrammes ne sont nets que si l'empois est parfaitement fait et l'amidon complètement dispersé.

Ces résultats ne sont valables que pour une déshydratation lente; si, par précipitation à l'alcool, celle-ci est rapide, la poudre blanche obtenue donne un diagramme composé généralement de trois anneaux larges assez flous, ressemblant à un diagramme de liquide. Dans quelques cas, on y distingue des anneaux affaiblis de l'amidon primitif. Ces diagrammes rappellent ceux obtenus avec le pain, dont les spectres sont assez variables même sur le même échantillon.

Voici, par exemple, les caractéristiques de deux diagrammes; l'un obtenu avec du pain, l'autre avec une solution de sulfocyanure de sodium après précipitation de l'empois par l'alcool.

#### Diagramme du pain.

Distance entre l'amidon et la pellicule photographique: 4,93 cm (a).

Diamètre des anneaux en cm	Angle 2 θ	Distance réticulaire en angstroms	Intensité
1,30	7°31'	11,8	faible
2,25	12°50'	6,9	faible
2,60	14°36'	6,0	très faible
3,00	16°56'	5,2	faible
3,55	19°48'	4,5	moyenne
4,15	22°50'	3,9	faible

#### Diagramme de précipitation.

Diamètre des anneaux en cm	Angle 2 θ	Distance réticulaire en angstroms	Intensité
1,05	6° 5'	14,6	moyenne
2,10	12° 1'	7,4	moyenne
3,50	19°32'	4,5	moyenne

On obtient ces diagrammes chaque fois que l'amidon ou le produit résultant de certaines actions chimiques ou biochimiques a été précipité par l'alcool; ainsi, l'amidon soluble de Zulkowsky, la dextrine appelée amylose et les dextrines de Schardinger fournissent ce genre de diagrammes. Toutefois j'ai observé que les précipités obtenus par addition d'alcool à un empois d'amidon soumis à une nouvelle hydratation et desséchés lentement donnent un spectre analogue à celui du type

(a). — Distance adoptée pour tous les diagrammes de ce mémoire.

fécule. Il ne faut donc pas voir dans les diagrammes de précipitation à l'alcool un spectre propre à l'amidon et les considérer comme le témoignage d'un stade intermédiaire entre le type blé et le type pomme de terre (1).

Comme l'amidon donne un diagramme de diffraction de rayons X consistant en une série d'anneaux concentriques, la constitution du grain d'amidon peut être envisagée comme constituée par des zones dans lesquelles les atomes constitutifs de l'amidon s'ordonnent régulièrement et périodiquement dans les trois directions de l'espace (5). On comprend alors que par une déshydratation rapide de l'empois l'arrangement n'a pas le temps de se produire et que dans ce cas le diagramme obtenu est un diagramme de liquide. Par déshydratation lente, cet arrangement se produit et donne quelque soit l'amidon un diagramme du type pomme de terre.

Ce point de vue est confirmé du fait que l'ultracentrifugation de l'empois d'amidon conduit à un produit qui donne aux rayons X un diagramme de liquide.

Il faut donc voir dans le phénomène du passage du type blé au type pomme de terre, un phénomène analogue à celui qui se produit dans la mercerisation de la cellulose dans des conditions à peu près semblables (action des solutions de soude). Les différences de diagramme entre le type blé et le type pomme de terre seraient donc imputables à un dimorphisme de l'amidon (5).

L'étude du gonflement de l'amidon dans la formamide confirme ces hypothèses.

L'amidon de blé gonflé pendant 24 heures dans la formamide est précipité lentement par de l'alcool. Le diagramme obtenu est un diagramme mixte qui contient les anneaux communs au blé et à la pomme de terre et certains anneaux propres soit au blé, soit à la pomme de terre. Voici les caractéristiques de ce diagramme :

Diamètre des anneaux en cm	Angle 2 $\theta$	Distance réticulaire en angstroms	Intensité
0,95	5°30'	16,0	faible
1,95	11°11'	7,90	faible
2,45	13°57'	6,34 (fécule)	moyenne
2,70	15°19'	5,77	moyenne
2,95	16°40'	5,31	moyenne
3,20	17°59'	4,93 (blé)	moyenne
3,90	21°35'	4,11 (fécule)	moyenne
4,35	23°48'	3,73	moyenne
5,05	27° 7'	3,29	faible
5,75	30°15'	2,95	faible
6,50	33°24'	2,68	faible
7,70	37°59'	2,37	très faible

Si l'on prolonge l'action de la formamide, la largeur des anneaux devient plus grande, la diffusion augmente et l'on obtient des diagrammes analogues au pain. D'une manière générale l'ordonnance régulière et périodique des atomes constitutifs de l'amidon qui donne lieu aux anneaux de diffraction, tend rapidement à se détruire si l'on prolonge l'action des réactifs et dans beaucoup de cas disparaît complètement comme dans les dérivés chimiques (acétylés, méthylés).

La fécule de pomme de terre étant plus résistante que l'amidon de blé et donnant lieu, après traitements successifs à des diagrammes dont le voile de diffusion est beaucoup moins important, je l'ai utilisé pour les essais suivants. La fécule est gonflée avec de la formamide; par addition rapide d'alcool, la gelée obtenue est transformée en poudre et celle-ci lavée soigneusement à l'alcool pour éliminer l'excès de formamide.

Le diagramme de la poudre est composé de trois anneaux diffus dont les diamètres moyens et les distances réticulaires sont donnés dans le tableau suivant :

Diamètre des anneaux en cm	Angle 2 $\theta$	Distance réticulaire en angstroms	Intensité
1,05	6°05'	14,6	forte
2,20	12°35'	7,0	moyenne
3,50	19°33'	4,5	moyenne

La poudre est additionnée d'eau; une partie passe en solution, l'autre gonfle. Cette dernière, par dessiccation, fournit une lamelle dont le spectre est du type pomme de terre. La solution est divisée en deux fractions: l'une est précipitée par l'alcool, l'autre est évaporée sous pression réduite. Le diagramme de la première fraction est analogue à celui obtenu par précipitation par l'alcool de la fécule gonflée à la formamide :

1,15	6°39'	13,3	faible
2,10	12° 1'	7,4	moyenne
3,45	19°17'	4,6	moyenne

La seconde fraction donne un diagramme un peu flou, mais caractéristique du type pomme de terre.

On peut en conclure : 1° dans la première phase du gonflement, aucune modification notable de l'amidon ne se produit; 2° dans la seconde phase (gélification) les propriétés colloïdales de l'amidon se modifient et l'on assiste à une transformation du diagramme type blé en type pomme de terre (dimorphisme); 3° les diagrammes de diffraction obtenus par précipitation des empois par l'alcool ne sont pas la preuve d'un stade intermédiaire entre le type blé et le type pomme de terre, mais traduisent un arrangement désordonné des atomes constitutifs dû à une déshydratation rapide.

Remarquons, pour terminer, que dans le cas de la fécule, le diagramme reste toujours le même et ne donne aucun des changements de propriétés de l'amidon. L'étude des spectres de diffraction des rayons X, seule, reste ainsi insuffisante pour expliquer des propriétés aussi complexes et aussi difficilement interprétables que celles de l'amidon.

Les diagrammes de rayons X ont été obtenus avec la collaboration de M. Charbonnière.

(1) KATZ et SEIBERLICH, *Zeit. phys. Chem. (A)*, 1939, 183, 146. Katz et ses collaborateurs ont publié trente mémoires sur ces questions, cette dernière référence permettra de retrouver les autres. (2) Voir à ce sujet R. SUTRA, *Le problème de la Constitution de l'amidon. Les différents aspects de la question*, Paris, 1934, Hermann. — (3) S. V. NARAY-SZABO, *Zeit. phys. Chem. (A)*, 1930, 151, 420. — (4) R. SUTRA, *Bull. Soc. Chim.*, 1942, 7-8, 795. — (5) G. CHAMPETIER et R. SUTRA, *Traité de chimie organique de Grignard*, Paris, 1938, 8, 789, Masson.

Institut de Biologie physico-chimique. Service de Biochimie.

#### N° 95. — La phtaloyl-6-7 coumaranone et ses dérivés; par M. Ch. MARSCHALK (27.3.42).

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 les aldéhydes, la *p*-nitrosodiméthylaniline, l'isatine et son  $\alpha$ -anilide, la thionaphtéquinone et son *p*-diméthyl-amino-anile-2, l'acénaphtéquinone.

Le phtaloyl-6-7 coumaranedione-2.3 *p*-diméthylamino-anile-3 est à son tour susceptible de condenser avec des groupements méthyléniques actifs par exemple le  $\beta$ -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.

Dans un travail antérieur (1) nous avons décrit la synthèse de l'acide oxy-1-antraquinonyl-acétique-2; nous y avons mentionné brièvement sa lactone, la phtaloyl-6-7-coumaranone-2 et sa formation par l'action de l'anhydride acétique sur cet acide.

En 1938, au cours d'une conférence d'un caractère plus général (2) nous avons pris date d'une série de dérivés de cette substance, mais d'autres travaux plus urgents ne nous ont pas permis de terminer nos recherches dans ce domaine.

Des publications récentes de P. Chovin (3) qui présentent une analogie étroite avec certaines de nos recherches nous obligent pourtant à en publier dès maintenant quelques résultats essentiels quoique fragmentaires.

La présente note a pour but principal de décrire la phtaloyl-6-7-coumaranone-2 et de mettre en évidence la réactivité de sa fonction méthylénique. Le mémoire suivant traitera de sa transformation en diphtaloyl-iso-oxindigo.

Les travaux de Kostanecki Czaplicki et Lampe sur les iso-oxindogénides (4), ceux de A. Wahl sur les condensations de l'oxindole (5) ainsi que les recherches de Friess (6) et ses collaborateurs sur les oxindigoïdes permettaient de prévoir une réactivité prononcée du groupement méthylénique de notre lactone.

Cette prévision a été pleinement confirmée par l'expérience.

La phtaloyl-6-7-coumaranone-2 se forme très facilement lorsqu'on chauffe l'acide oxy-1-antraquinonyl-acétique-2 avec l'anhydride acétique à reflux pendant quelques minutes.

Cette substance, très faiblement colorée en crème, se laisse facilement retransformer en acide libre, soit par la lessive de soude à chaud, soit par l'acide sulfurique concentré. A froid, par contre, la lessive de soude diluée la transforme en un sel soluble de couleur violette. Celui-ci précipite facilement en présence d'un excès de soude et régénère la lactone inaltérée par l'action de l'acide acétique. Il doit être considéré comme un énoate.

Nous avons surtout étudié les possibilités de condensation de la phtaloyl-6-7-coumaranone-2 avec les aldéhydes et la *p*-nitroso-diméthylaniline d'une part, celles du type indigoïde et isoindigoïde d'autre part.

Les condensations avec les aldéhydes aromatiques se font aisément et conduisent aux phtaloyl-iso-oxindogénides.

La condensation avec la *p*-nitrosodiméthylaniline peut être réalisée facilement en suspension alcoolique en présence d'une trace de pipéridine, elle a même lieu en absence de catalyseur. La substance d'aspect noir violacé à l'œil nu et bleue en solution se comporte comme le *p*-diméthyl-aminoanile-3 de la phtaloyl-6.7-coumaranédione-2.3, elle permettra probablement d'accéder par hydrolyse à cette substance fondamentale encore inconnue.

L'isatine donne par condensation avec la phtaloyl-6.7-coumaranone-2 un chromogène orangé brun entièrement différent du produit de condensation analogue avec l' $\alpha$ -isatineanilide, tout en ayant la même composition centésimale. Comme ce dernier ne peut-être que du type des indirubines (2-3') le premier doit correspondre au type isoindigoïde (3-3').

La thionaphtènequinone réagit avec la phtaloyl-6.7-coumaranone-2 en donnant un mélange duquel on peut isoler un chromogène identique au produit de condensation de la même coumaranone avec le thionaphtènequinone-*p*-diméthylamino-anile-2.

La même substance peut encore être préparée par condensation du phtaloyl-6.7-coumaranédione-*p*-diméthylamino-anile-3 avec le  $\beta$ -oxythionaphtène. La constitution est donc bien du type des indirubines (2-3'). La thionaphtènequinone, contrairement à l'isatine, a donc réagi avec le groupe cétonique en 2, anomalie qui a déjà été constatée dans des cas analogues (7).

L'acénaphtènequinone du fait de sa constitution symétrique ne peut donner qu'un seul produit de condensation mi-isoindigoïde mi-indigoïde, on connaît les produits de condensation analogues avec l'oxindole (8) et le thiooxindole (9). Nous reviendrons à cette substance rouge-orangé dans le mémoire suivant.

Notre méthode pour l'introduction de chaînes latérales dans le noyau anthraquinonique offre la possibilité de préparer certains acides oxy-1-anthraquinonyl-acétiques-2 substitués dans le noyau anthraquinonique ainsi que leurs lactones. Nous avons ainsi préparé à partir de la quinizarine et de son éther monométhylé les oxy-4- et méthoxy-4-phtaloyl-6.7-coumaranones-2 ainsi que la nitro-4-phtaloyl-6.7-coumaranone-2 par nitration de l'acide correspondant suivie d'une cyclisation par l'anhydride acétique, elle forme des aiguilles jaunes. Nous avons déjà montré antérieurement que cette méthode de synthèse n'était pas limitée aux dérivés de l'antraquinone mais pouvait être appliquée à ses benzologues.

Nous avons ainsi pu introduire le radical  $-\text{CH}_2-\text{COOH}$  en position 2 de la dioxo-1.4-naphtacène-quinone-5.12 et de la dioxo-1.4-pentacènediquinone-5.14.7.12 et réaliser par cyclisation de ces acides la synthèse de coumaranones-2 polynucléaires qui accusent également une réactivité prononcée envers les aldéhydes et autres substances déjà mentionnées.

Vu les nombreuses possibilités de synthèse qui sont offertes par toute substance nouvelle renfermant un groupe méthylénique actif, possibilités que nous n'avons illustrées que par quelques exemples typiques, il est permis de prévoir la synthèse de très nombreux chromogènes nouveaux par la voie que nous venons de tracer.

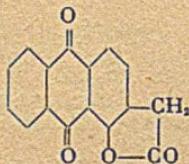
L'entreprise d'une étude de ce genre par un chercheur isolé ne nous paraît pourtant justifiée que lorsqu'elle est subordonnée à une idée directrice d'un ordre plus général.

Le point de vue pratique qui s'offre en premier lieu, soit l'emploi des produits en question comme colorants à cuve, semble devoir être écarté à cause de la sensibilité de ces chromogènes de nature lactonique envers les alcalis.

Considérant l'état inachevé de notre étude nous nous bornons pour l'instant à décrire notre substance fondamentale, la phtaloyl-6.7-coumaranone-2, et nous résumons dans un tableau les caractéristiques de quelques produits de condensation typique qui en dérivent, nous réservant la possibilité d'une publication plus complète sur ce sujet en temps opportun.

#### PARTIE EXPÉRIMENTALE.

##### *Phtaloyl-6.7-coumaranone-2.*



Une suspension de 5 g d'acide oxy-1-anthraquinonyl-acétique-2 dans 50 cm<sup>3</sup> d'anhydride acétique est chauffée à reflux pendant 10 minutes environ. L'acide

entre d'abord en solution, puis sa lactone précipite à l'état cristallin. Elle est recueillie par filtration et lavage à l'alcool. La poudre cristalline, faiblement colorée en gris verdâtre, est recristallisée du nitrobenzène ou de beaucoup d'acide acétique glacial avec addition de noir animal. Le produit pur se présente sous forme de petites aiguilles très faiblement colorées en crème. Il est très peu soluble dans l'alcool, mieux dans l'acide acétique glacial, facilement dans le nitrobenzène.. Mis en fine division par précipitation de sa solution acétique dans beaucoup d'eau, il est insoluble dans une solution de bicarbonate de sodium contrairement à l'acide primitif, il ne contient donc plus de fonction COOH libre. Dans une solution aqueuse de carbonate de sodium diluée il se dissout à froid en donnant une solution bleu-violette qui régénère la lactone par acidulation, la lessive de soude diluée produit le même effet. Ces solutions alcalines correspondent très probablement à la formation d'un énoate. A chaud, la couleur initiale de la solution alcaline vire rapidement au rouge cerise. Cette solution acidulée par l'acide chlorhydrique dépose un précipité jaune d'acide oxy-1-anthraquinonyl-acétique-2. F. : 236°-237°.

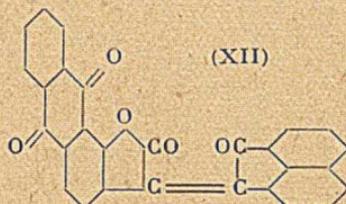
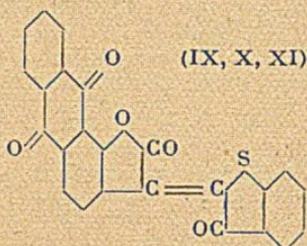
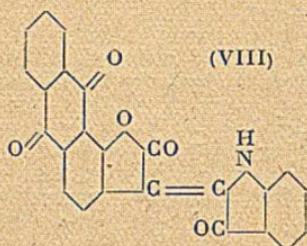
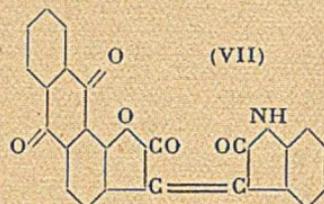
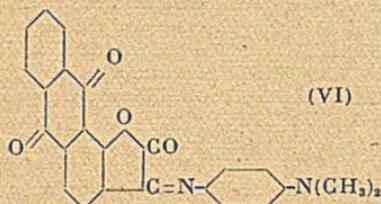
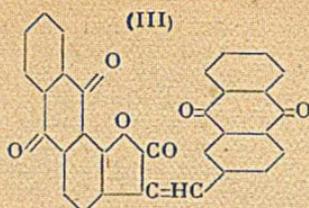
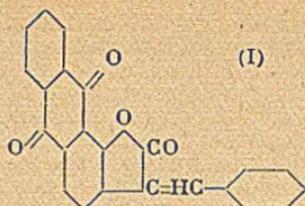
Une hydrolyse quantitative démontre qu'il s'agit en réalité d'une lactone et non d'un dérivé acétylé.

1 g de produit donne 1,0058 g de produit d'hydrolyse. Théorie pour la lactone, 1,06 g; pour l'acide acétoxy-1-anthraquinonyl-acétique-2 = 0,87 g.

$C_{18}H_{10}O_4$  calculé C 72,7 H 3,03  
trouvé 72,83, 72,62 3,24, 3,28

La phtaloyl-6.7-coumaranone-2 est également sensible aux acides. Par l'acide sulfurique concentré au bain-marie, elle est rapidement hydrolysée. Elle se prête à

Produit de condensation entre :	Procédé N°	Aspect	P. F. immédiat	Solution dans $H_2SO_4$ conc.	Précipité dans l'eau glacée	Virage à la soude diluée	Cuve
(I) Phtaloyl-6.7 coumaranone-2 + benzaldéhyde.	2 ou 3	aiguilles jaune- verdâtre	308°	violet- rouge	jaune	faible ternisse- ment	orangé- jaunâtre
(II) Phtaloyl-6.7 coumaranone-2 + aldéhyde salicylique	3	aiguilles jaune d'or	300°	orangée	jaune d'or	brun jaune	rouge- orangé
(III) Phtaloyl-6.7 coumaranone-2 + aldéhyde anthraquinonique-2.	1	aiguilles jaune- verdâtre	415°	orangée	jaune verdâtre	brun orangé	rouge- orangé
(IV) Phtaloyl-6.7 coumaranone-2 + méthoxy 2-anthraquinone aldéhyde-1.	1 ou 3	prismes jaune- verdâtre	398°	rouge- orangé	jaune verdâtre	jaune	orangée
(V) Phtaloyl-6.7 coumaranone-2 + aldéhyde p-diméthylamino benzoïque.	1	aiguilles noir- violacé	346°	rouge cerise	brun violacé	brun	orangée
(VI) Phtaloyl-6.7 coumaranone-2 + p-nitrosodiméthylaniline.	2	fin aiguilles brun- violacé	328°	orangé	jaune vire au violet après lavage	violet	brun- jaune
(VII) Phtaloyl-6.7 coumaranone-2 + isatine.	2	plaques brunes	337°	rouge orangé	brun jaune terne	rouge- violet	vert bouteille
(VIII) Phtaloyl-6.7 coumaranone-2 + $\alpha$ -isatine-anilide.	4	aiguilles brun- violet	448°	vert- olive terne	rouge- brun	corinthe	brun- jaune
(IX) Phtaloyl-6.7 coumaranone-2 + thionaphtène-quinone,	3	aiguilles brun- rouge	447°	vert bouteille	rouge violacé	rouge- violacé	olive à froid orangé à chaud
(X) Phtaloyl-6.7 coumaranone-2 + thionaphtène-quinone p-diméthylamino anile-2.	5	aiguilles brun- rouge	450°	vert bouteille	rouge- violacé	rouge- violacé	olive à froid orangé à chaud
(XI) $\beta$ -oxythionaphtène + phtaloyl-6.7 coumaranedione-2.3 p-diméthylamino anile-3.	4 ou 5	d°	440-441°	d°	d°	d°	d°
(XII) Phtaloyl-6.7 coumaranone-2 et acénaphtène-quinone.	1	prismes rouges	302°	brun- terne	rouge- orangé	rouge violet	vert olive



de nombreuses réactions de condensation (voir le tableau). Son point de fusion immédiat sur bloc d'or est de 304° avec décomposition.

*Procédés de préparation mentionnés dans le tableau.*

Quantités équimoléculaires :

- 1° Solution acétique glaciale à reflux + trace de pipéridine;
- 2° Solution alcoolique à reflux + trace de pipéridine;
- 3° Pyridine anhydre + pipéridine;
- 4° Anhydride acétique sans catalyseur;
- 5° Acide acétique glaciale sans catalyseur.

(1) C. MARSCHALK, F. KENIG, N. OUROUSSOFF, *Bull.*, 1936, 5<sup>e</sup> série, 3, 1566. — (2) Ch. MARSCHALK, *De l'observation fortuite à la synthèse dirigée. Recherches dans la série de l'anthracène et de ses benzologues. Annuaire des Anciens Elèves E. C. M.*, 1938, p. 111. — (3) P. CHOVIN, *Comptes rendus*, 1941, 212, 549. — Procès-verbal de la séance de la Société Chimique de France du 13 juin 1941, *bull.* 5<sup>e</sup> série, 8, 645. — (4) St. de KOSTANECKI, S. CZAPLICKI, V. LAMPE, *Ber.*, t. 42, p. 829. — (5) A. WAHL, *Bull.*, 1935, 2, 1221, conférence avec bibliographie. — (6) K. FRIESS, A. HASSELBACH, *Bér.*, t. 44, p. 124. — (7) A. WAHL, BAGUARD. *Compte rendu*, 1913, 156, 898. — KALLE, *D. R. P.* 241.327. — MARTINET, *Les Indigoides*, 1934, p. 280. — (9) C. MARSCHALK, *J. Prakt. Chem.*, 1913, 88, 246.

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

N° 96. **Dérivés dissymétriques de la phényl-éthyl-éthylènediamine;**  
par A. FUNKE et J.-P. FOURNEAU (15.5.42).

Les diamines du type  $C_6H_5.CH_2.CH_2.NH.R$  ( $R =$  alcoyl, aryl ou aralcoyl) préparent en réduisant par le sodium et l'alcool amylique les bases des Schiff obtenues en chauffant la phényléthyléthylènediamine avec les aldéhydes. Elles jouissent de propriétés physiologiques intéressantes et agissent, en particulier, sur le cœur et le système nerveux végétatif.

La phényléthyl-éthylènediamine est mentionnée dans un travail de Rameau (1) qui l'a décrite comme un liquide bouillant entre  $120^\circ$  et  $125^\circ$  sous 12 mm. Rameau l'a obtenue avec de très faibles rendements en réduisant un mélange d'éthylènediamine et d'aldéhyde phényl-acétique, par le sodium en milieu alcoolique.

En opérant dans les mêmes conditions que Rameau, on obtient effectivement une très petite quantité de base bouillant vers  $128^\circ$  sous 8 mm., mais cette base est décomposée par l'acide chlorhydrique en libérant de l'aldéhyde phénylacétique, et il y a tout lieu de penser qu'elle est formée surtout, sinon en totalité, par la base de Schiff non réduite.

La phényléthyl-éthylènediamine se prépare avec de bons rendements en chauffant une molécule de chlorure de phényléthyle avec 4 molécules d'éthylènediamine monohydratée. On opère en présence d'une petite quantité d'alcool, juste suffisante pour avoir un mélange homogène et on chauffe ce mélange en tube scellé pendant douze heures à  $115^\circ$ .

On obtient deux bases.

1° La première, avec un rendement de 65 0/0, bout à  $120^\circ$ - $125^\circ$  sous 12 mm. : c'est la phényléthyléthylènediamine.

Dosage : PM = 164. Subst. 0,7313 g. Tr. 8,85 cm<sup>3</sup> HClN. Calc. 8,9 cm<sup>3</sup> HClN.

Son chlorhydrate fond à  $245^\circ$ ;

2° La deuxième distille à  $190^\circ$  sous 7 mm. : c'est le composé dimoléculaire correspondant déjà décrit dans le travail de Rameau (1).

Pour former les diamines dissymétriques nous avons fait réagir les aldéhydes suivants sur la phényléthyl-éthylènediamine : aldéhydes : benzoïque, anisidique, vétratrique, salicylique, diéthylacétique.

Voici notre façon d'opérer. On dissout 5 g (1 mol.) de phényléthyl-éthylènediamine dans 120 cm<sup>3</sup> d'alcool isoamylique, on ajoute une molécule et demie d'aldéhyde et on chauffe le mélange à l'ébullition. A ce moment, on ajoute rapidement 5 g de sodium et on continue l'ébullition encore pendant trois heures après la dissolution du métal. La solution, généralement colorée en jaune au début, finit par devenir incolore. On la traite, encore chaude, dans un décanteur en Pyrex par de l'eau chaude pour détruire l'alcoolate de soude. La solution isoamylique décantée de la couche aqueuse est évaporée sous pression réduite. Le résidu est repris par de l'acétone et, après filtration, neutralisée par de l'acide chlorhydrique concentré. Le dichlorhydrate ainsi formé est essoré et recristallisé.

a)  $C_6H_5.CH_2.CH_2.NH.CH_2.CH_2.NH.CH_2.C_6H_5$ , 2HCl (1927 F).

F =  $255^\circ$ - $260^\circ$ . — Peut être recristallisé dans l'eau chaude, insoluble dans l'alcool absolu.

Dosage d'azote : N 0/0. Calc. 8,56. Tr. 8,52.

b)  $C_6H_5.CH_2.CH_2.NH.CH_2.CH_2.NH.CH_2.C_6H_4.(OCH_3)_4$ , 2HCl (1925 F).

F =  $245^\circ$ . Peut être recristallisé dans l'eau chaude. Insoluble dans l'alcool absolu. Peu soluble dans l'eau froide.

Dosage d'azote : N 0/0. Calc. 7,841. Tr. 7,857.

c)  $C_6H_5.CH_2.CH_2.NH.CH_2.CH_2.NH.CH_2.C_6H_4.(OCH_3)_2$ , (1-4), 2 HCl (1926 F).

Pour ce corps, nous avons constaté, après réduction, la présence d'une petite quantité de base de Schiff non réduite. Pour l'éliminer, on traite le résidu d'évaporation de l'alcool isoamylique à chaud par de l'acide chlorhydrique très dilué. L'aldéhyde vétratrique mis en liberté est dissous dans un peu de chloroforme et séparé par décantation. Le chlorhydrate du corps cherché est obtenu par addition d'un excès d'acide chlorhydrique. Après essorage, on peut recristalliser dans l'alcool.

F =  $220^\circ$ - $225^\circ$ . Soluble dans l'alcool absolu.

Dosage d'azote : N 0/0. Calc. 7,233. Tr. 7,256.

d)  $C_6H_5.CH_2.CH_2.NH.CH_2.CH_2.NH.CH_2.C_6H_4.(OH)_2$ , 2HCl (1930 F).

F =  $202^\circ$ . Cristallise dans l'eau sous forme d'aiguilles. Soluble dans l'alcool absolu.

Dosage d'azote : N 0/0. Calc. 8,161. Tr. 8,015.

(1) RAMEAU, *Rec. Tr. Ch. P.-B.* (4), 1938, 57, 194.

e)  $C_6H_5, CH_2, CH_2, NH, CH_2, CH_2, NH, CH_2, CH_2, (C_6H_5)_2, 2HCl$  (1929 F).

F = 222°-225°. Facilement soluble dans l'eau froide. Recristallise dans l'alcool absolu.

Dosage d'azote: N 0/0. Calc. 8,72. Tr. 8,69.

NOTE. — L'étude pharmacologique de ces produits fera l'objet d'une communication ultérieure.

Laboratoire de Chimie Thérapeutique,  
Institut Pasteur.

N° 97. — Dérivés phénoliques de la benzyl éthylène diamine; par A. FUNKE  
et J.-P. FOURNEAU (15.5.42).

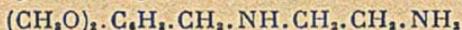
Les diamines provenant de la benzylamine ou de ses dérivés hydroxylés et méthoxylés sont peu connues. La plus simple  $C_6H_5, CH_2, NH, CH_2, CH_2, NH_2$ , a été préparée par Van Alphen (1) avec des rendements très faibles.

A cause de la présence de deux radicaux  $-OCH_3$ , dans beaucoup de produits doués de propriétés physiologiques, il était intéressant de préparer des diamines contenant le groupement véatrylamine, en particulier la mono-véatryl-éthylène-diamine, et quelques-uns de ses dérivés. En opérant comme l'a fait van Alphen, mais en partant cette fois de l'aldéhyde véatrique et de l'éthylène diamine, avec cette modification qu'on distille directement le produit de la réaction au lieu de l'extraire à l'éther, on obtient un mélange de mono- et de di-véatryl-éthylènediamine avec une proportion prépondérante de mono-.

Par contre, les benzyl-alcoyléthylènediamines ont été obtenues par action de l'alcoylaminochloroéthane sur la benzylamine-méthoxylée.

La plupart des corps de la série de la véatryl-éthylène diamine possèdent une action remarquable sur le système parasymphatique, et peuvent être intéressants au point de vue thérapeutique grâce à leur très faible toxicité.

(Diméthoxy-3.4 benzylamino)-1-amino-2-éthane (1904 F)



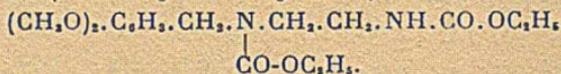
Cette diamine peut être obtenue, avec un rendement de 75 0/0, par réduction de la base de Schiff correspondante par le sodium et l'alcool, en présence d'un excès d'éthylènediamine.

Mode opératoire: on dissout 1 molécule d'aldéhyde véatrique (17 g) dans 100 cm<sup>3</sup> d'alcool éthylique et on ajoute 4 molécules d'éthylène diamine monohydratée (31 g), puis, rapidement, 5 g de sodium. On chasse la plus grande partie de l'alcool dans le vide, on ajoute 20 cm<sup>3</sup> d'eau, et laisse décanter. La couche huileuse est soumise à une distillation fractionnée après élimination de l'éthylène diamine en excès. La diamine distille entre 168°-170° sous 4 mm.

Dosage: PM = 210. Subst. 0,360 g. Trouvé 3,4 cm<sup>3</sup> HClN. Calc. 3,43 cm<sup>3</sup> HClN.

Le dichlorhydrate cristallise sous forme de belles aiguilles dans l'alcool. F: 225°.

Diuréthane du (diméthoxy-1.3 benzylamino)-1-amino-2 éthane (1911 F)

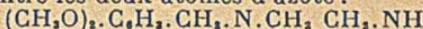


La base (1 mol.) est dissoute dans une quantité suffisante de chloroforme. Dans cette solution, on met en suspension du carbonate de sodium (3 mol.) et on fait arriver goutte à goutte 2 mol. de chlorocarbonate d'éthyle. L'opération se fait sur le bain-marie à ébullition. Après addition de l'éther chlorocarbonique on maintient l'ébullition encore pendant une heure environ. On ajoute de l'eau, on décante, on sèche la solution chloroformique sur du sulfate de sodium et on chasse le solvant. Le diuréthane est ensuite distillé sous pression réduite. Vers 130° sous 5 mm une petite quantité d'un produit solide passe d'abord; la température monte ensuite à 225°, point où passe la diuréthane. C'est un liquide visqueux, insoluble dans l'eau, mais soluble dans la plupart des solvants organiques. Rendement: à partir de 13 g de base, on obtient 11 g de diuréthane.

Dosage d'azote. Trouvé 7,902 0/0. Calc. 7,909 0/0.

(1) VAN ALPHEN, *Rec. Tr. Ch. P.-B.* (4), 1935, 54, 1595.

Le produit solide, passant à 130° sous 5 mm a été identifié comme l'uréide correspondant qui se forme à partir du monouréthane par départ d'une molécule d'alcool et cyclisation entre les deux atomes d'azote :

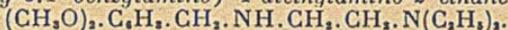


CO

Ce produit est facilement soluble dans l'eau chaude et dans l'alcool. F : 102°.

Dosage d'azote. Trouvé 12,096 0/0. Calc. 11,86 0/0.

*(Diméthoxy-3.4 benzylamino) 1-diéthylamino-2 éthane (1893 F)*



2 mol. de vératrylamine sont mélangées avec 1 mol. de diéthyl aminochloroéthane. Au bout de très peu de temps on constate la formation d'un précipité de chlorhydrate de vératrylamine. On abandonne la nuit. Le magma cristallin est trituré avec de l'éther et le chlorhydrate de vératrylamine est séparé par essorage. La solution éthérée est séchée sur du sulfate de sodium et le produit de condensation, après distillation du solvant, passe à 192° sous 14 mm.

Le dichlorhydrate fond à 164°.

Le rendement en diamine, en partant de 18 g de vératrylamine est de 8 à 9 g.

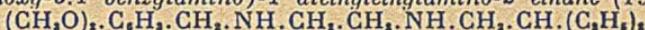
*Uréthane correspondant (1914 F)*. Même mode opératoire que pour le diuréthane cité plus haut.

Le produit passe à 195° sous 7 mm.

Dosage : PM = 338. Subst. 0,583. Tr. 1,72 cm<sup>3</sup> HCIN. Calc. 1,72 cm<sup>3</sup> HCl N.

Rendement 95 0/0.

*(Diméthoxy-3.4 benzylamino)-1 diéthyléthylamino-2 éthane (1935 F)*



Une mol. d'aldéhyde diéthylacétique et 1,5 mol. de 1 (diméthoxybenzylamino-3.4)-2 aminoéthane sont mélangées en milieu isoamylique. La réduction est faite par le sodium à la manière habituelle. Le résidu d'évaporation de la couche amylique est dissous dans l'acétone, et après filtration, on neutralise par l'acide chlorhydrique pour avoir le dichlorhydrate. Celui-ci, recristallisé dans l'alcool absolu, fond vers 195°. Facilement soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool chaud.

Dosage d'azote : Calc. 7,626 0/0. Tr. 7,706 0/0.

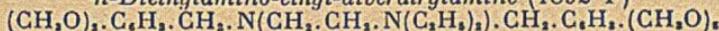
*Chlorhydrate de divératryl éthylènediamine (1905 F)*



Nous avons préparé la base de Schiff en condensant à froid 2 molécules d'aldéhyde vératrylique avec 1 molécule d'éthylènediamine monohydratée. 3 g de cette base qui fond à 155° ont été réduits par 1,5 g de sodium en présence de 50 cm<sup>3</sup> d'alcool isoamylique à l'ébullition. Après addition d'eau, la solution amylique est décantée, séchée sur sulfate de sodium et évaporée. Le résidu est repris à chaud par de l'acide chlorhydrique dilué. Le dichlorhydrate cristallise par refroidissement en hexagones ; il fond par projection à 250°-255°.

Dosage d'azote : Tr. 6,451 0/0. Cal. 6,46 0/0.

*n-Diéthylamino-ethyl-divératrylamine (1892 F)*



Un mélange de 16 g de divératrylamine et de 8 g de diéthyl aminochloroéthane sont chauffés en tube scellé, pendant une nuit à 130°. Le contenu du tube scellé est dissous dans de l'eau chaude acidulée par de l'acide chlorhydrique. En refroidissant dans la glace, il y a séparation du chlorhydrate de divératrylamine. On essore et concentre dans le vide. — La base est mise en liberté par un excès de soude caustique et extrait à l'éther. Après séchage sur le sulfate de sodium et évaporation du solvant on distille. Le produit passe à 230° sous 3 mm.

Rendement : 14 g.

Dosage PM = 416. Subst. 0,9465 g. Tr. 4,4 cm<sup>3</sup> HCIN. Calc. 4,55 cm<sup>3</sup> HCIN.

*(Méthoxy-4 benzylamino)-1-amino-2-éthane (1916 F)*



Ce corps est obtenu par la méthode déjà écrite pour le dérivé diméthoxylé, c'est-à-dire par réduction par le sodium d'un mélange d'aldéhyde anisidique

(1 mol.) et d'éthylènediamine (4 mol.) en solution alcoolique. Le distillat basique peut contenir encore une petite quantité de la base de Schiff non réduite. On la décompose par un léger excès d'acide chlorhydrique et on sépare l'aldéhyde ainsi régénéré par l'éther. La solution chlorhydrique décantée est traitée par un excès de soude caustique. La base ainsi mise en liberté est extraite au chloroforme. Après séchage et évaporation du solvant l'amine cherchée passe entre 160 et 163° sous 10 mm. Rendement : 50 0/0.

Dosage : PM = 180. Subst. 0,440 g. Calc. 4,88 cm<sup>3</sup> HClN. Tr. 4,80 cm<sup>3</sup> HClN.

Le dichlorhydrate cristallise en milieu hydroalcoolique; il forme de gros bâtonnets. Il fond mal vers 250° en se décomposant.

(Méthoxy-4 benzylamino)-1-diéthylamino-2 éthane (1918 F)

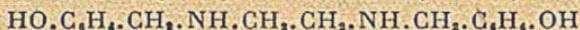


On mélange deux mol. de *p*-méthoxybenzylamine avec 1 mol. de diéthylamino-chloroéthane. On chauffe 2 heures au bain-marie et on abandonne pendant la nuit. La masse cristalline est triturée avec de l'éther. Après essorage du chlorhydrate de *p*-méthoxybenzylamine on sèche la solution étherée sur du sulfate de sodium et on chasse le solvant. Le résidu passe entre 160 et 165° sous 8 mm.

Dosage : PM = 236. Subst. 0,618. Calc. 5,24 cm<sup>3</sup> HClN. Tr. 5,1 HClN.

Le dichlorhydrate, après recristallisation dans l'alcool absolu, fond à 190°.

Di(*o*-oxybenzylamino)-éthane (1931 F)



On commence par isoler la base de Schiff obtenue en mélangeant 2 mol. d'aldéhyde salicylique et 1 mol. d'éthylènediamine en milieu alcoolique. Elle précipite sous forme de beaux cristaux jaunes. La réduction se fait à chaud comme d'habitude par le sodium en milieu isoamylique. Après réduction, on traite par de l'eau chaude et sépare la couche amylique par décantation. Le produit est isolé de la couche aqueuse sous forme de sa base libre en neutralisant jusqu'au point de visement de l'*o*-crésolsulfone phtaléine. Il y a séparation de beaux cristaux incolores (plaques). Recristallisée dans l'alcool, la base fond à 124°. Facilement soluble dans l'éther, l'acétone et l'alcool.

Dosage d'azote : Calc. 10,29 0/0. Tr. 10,19 0/0.

Pour avoir le di-chlorhydrate, nous avons neutralisé la solution étherée de la base par de l'éther chlorhydrique.

Laboratoire de Chimie Thérapeutique,  
Institut Pasteur.

#### N° 98. — A propos d'une note de Sabetay et Traubad et des vétivones; par Y. R. NAVES (7.5.42).

Dans une note récente (1), Sabetay et Traubad formulent diverses remarques intéressantes leur étude de l'essence de vétiver effectuée en 1939 (2) et les communications de Pfau et Plattner (3, 4), Perrottet et moi-même (5) avons consacré aux cétones de cette essence.

Sabetay et Traubad ont isolé de l'essence de vétiver des fractions cétoniques dont ils ont préparé un mélange de semicarbazones C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O. De ce mélange, ils ont obtenu un liquide en partie oximable et répondant à peu près à la composition C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O.

Nous avons, de notre côté, mes collègues et moi, extrait un ensemble de cétones C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O dont nous avons isolé à l'état pur deux éléments sesquiterpéniques. Nous en avons préparé de nombreux dérivés et nous avons approfondi très avant la connaissance de la structure de ces cétones. Ces corps sont encore aujourd'hui les seules matières premières du vétivazulène dont la structure, décelée au cours de l'étude de la β-vétivone, a été publiée en 1936 par Pfau et Plattner (6).

Il est loisible à chacun de constater par la lecture de leur publication et des nôtres, ainsi que du brevet français 856.510 que Sabetay et Traubad en altèrent en les résumant pour les besoins de leur polémique, l'étendue et le sens, et que c'est sans aucun fondement objectif qu'ils mettent en doute notre sincérité.

Ils élèvent une revendication de priorité et je suis surpris de nous y voir mis en cause. En effet, nos deux récents mémoires concernent les structures des α- et β-vétivones, cétones étrangères à la publication de Sabetay et Traubad. Le premier

mémoire de Pfau et Plattner constituait un pli cacheté dont il ne convenait en aucune manière que nous altérions le texte.

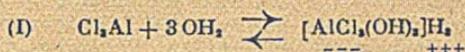
Il est exact que j'ai précipité l'ouverture de ce pli cacheté parce que Sabetay m'a informé le 25 mars 1939 du sujet de sa communication. Dans sa lettre du 22 avril il a approuvé cette ouverture effectuée le 30 mars et la publication au fascicule suivant des *Helv. Chim. Acta* dont ma lettre du 6 avril l'avait informé. Toute autre déclaration est en contradiction avec les faits et avec ces documents.

En conclusion, je ne reconnais pour valable aucun des reproches que Sabetay et Traubad adressent à mes collègues et à moi-même. Chacun peut constater que, contrairement à leur affirmation, ces auteurs n'ont pas isolé la « vétyvverone » comme individu chimique, mais très vraisemblablement comme un mélange impur des diverses vétivones étudiées par nous ou en cours d'étude (7).

(1) SABETAY et TRAUBAD, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1942, 9, 152. — (2) SABETAY et TRAUBAD, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1939, 6, 740. — (3) PFAU et PLATTNER, *Helv. Chim. Acta*, 1939, 22, 640; voyez également L. GIVAUDAN et Cie, Br. fr. 856.510 (2 mars 1939). Pfau est décédé le 14 août 1938, sa collaboration avec Plattner avait pris fin au départ de ce dernier de Genève fin mars 1937. — (4) PFAU et PLATTNER, *Helv. Chim. Acta*, 1940, 23, 768. — (5) NAVES et PERROTTET, *Helv. Chim. Acta*, 1941, 24, 3. — (6) PFAU et PLATTNER, *Helv. Chim. Acta*, 1936, 19, 861. — (7) NAVES, *Perfumery and Essential Oil Record*, 1941, 32, 109.

#### N° 99. — Hydrolyse du chlorure d'aluminium et du sulfate d'aluminium; par Émile CARRIÈRE et Pascal FAURE (17.4.42).

Pour une concentration en chlorure d'aluminium comprise entre  $0,0930 \text{ Cl}_2\text{Al} \frac{\text{mol. g}}{\text{litre}}$  et  $0,0058 \text{ Cl}_2\text{Al} \frac{\text{mol. g}}{\text{litre}}$  l'hydrolyse est représentée par l'équation (I).



Pour une concentration en chlorure d'aluminium comprise entre  $0,0058 \text{ Cl}_2\text{Al} \frac{\text{mol. g}}{\text{litre}}$  et  $0,000020 \text{ Cl}_2\text{Al} \frac{\text{mol. g}}{\text{litre}}$ , l'hydrolyse est représentée par l'équation (II).



L'hydrolyse du chlorure d'aluminium engendre des acides chloro-aluminiques.

L'hydrolyse du sulfate d'aluminium engendre de l'acide sulfurique et un acide sulfato aluminique selon l'équation (III).



#### Hydrolyse du chlorure d'aluminium.

L'hydrolyse du chlorure d'aluminium a fait l'objet de diverses études. Mentionnons notamment que Wood (1) a invoqué la formation du chlorure d'aluminium basique selon la réaction :



D'après Heyrowski (2) pour des solutions de concentration inférieures à 0,01 N c'est de l'alumine qui prend naissance.



L'alumine étant insoluble, sa séparation ne paraît pas admissible.

Nous avons analysé avec soin le chlorure d'aluminium utilisé. L'analyse fait apparaître que le sel est basique. En ne prenant en considération que le chlore et l'aluminium, nous trouvons en effet la composition suivante :

$$\begin{array}{l} \text{Cl } 0/0 = 73,9 \text{ } 0/0 \quad \text{Al } 0/0 = 26,1 \text{ } 0/0 \\ \text{Calculé pour } \text{Cl}_2\text{Al} \quad \text{Cl } 0/0 = 79,8 \text{ } 0/0 \quad \text{Al } 0/0 = 20,2 \text{ } 0/0 \end{array}$$

Par addition déterminée d'acide chlorhydrique normal à un volume donné de la solution de chlorure d'aluminium basique, on obtient une solution de chlorure d'aluminium de concentration  $0,0930 \text{ Cl}_2\text{Al} \frac{\text{mol-gr}}{\text{litre}}$ .

(1) J. Wood, *J. Chem. Soc.*, 1908, 93, 417. — (2) HEYROWSKI, *J. Chem. Soc.*, 1920, 117, 11.



l'ionisation totale des électrolytes considérés l'hydrolyse est approximativement représentée par l'équation (II) :



Il y aurait formation d'un acide dichloroaluminique  $[\text{AlCl}_2(\text{OH})_2]_3\text{H}_3$  pour des concentrations en chlorure d'aluminium comprises entre  $0,0058 \frac{\text{Cl}_3\text{Al}}{\text{litre}}$  et  $0,000045 \frac{\text{Cl}_3\text{Al}}{\text{litre}}$ . L'hydrolyse s'accroissant, un Cl de l'acide trichloroaluminique  $[\text{AlCl}_3(\text{OH})_3]_3\text{H}_3$  est sorti de l'anion complexe et a été remplacé par OH dans l'acide dichloroaluminique. Représentons par (Cl) (Al)  $[\text{AlCl}_2(\text{OH})_2]_3$  et (H) les concentrations des ions Cl, Al,  $[\text{AlCl}_2(\text{OH})_2]_3$  et H. Appliquons la loi d'action de masse à la réaction (II), en remarquant que l'on a d'une manière approximative, l'hydrolyse étant très faible :

$$\frac{1}{3}(\text{Cl}) = \text{Al}' \quad \text{et} \quad \frac{[\text{AlCl}_2(\text{OH})_2]_3}{4} = \frac{(\text{H})}{4}$$

La loi d'action de masse donne :

$$\frac{[\text{AlCl}_2(\text{OH})_2]_3(\text{H})^4}{(\text{Cl})^2(\text{Al})} = K \quad \text{ou} \quad \frac{(\text{H})^4}{4 \times 9(\text{Al})^3} = K \quad \text{ou} \quad \boxed{(\text{H})^4 = K' (\text{Al})^3}$$

La variation de la concentration de l'ion Al étant 1/2 par suite d'un dédoublement on aura d'après la loi supposée :  $\frac{(\text{H}')}{\text{H}} = 0,66$ . (H') représentant la concentration en ion hydrogène après le dédoublement, et (H) cette concentration avant le dédoublement.

On observe que la loi supposée est bien suivie d'une manière approximative, comme cela résulte du tableau suivant :

N° du dédoublement .....	4°	5°	6°	7°	8°	9°	10°	11°
Concentration en ion Al gr/litre...	0,0058	0,0029	0,00145	0,00072	0,00036	0,00018	0,00009	0,000045
Concentration théorique en ion H gr/litre.....	0,0004	0,00026	0,00017	0,00011	0,000072	0,000047	0,000031	0,000020
Concentration expérimentale en ion H gr/litre....	0,0004	0,00025	0,00015	0,00012	0,00006	0,00004	0,00002	0,000016
% du Cl <sub>3</sub> Al hydrolysé.....	—	2,1	2,7	4,2	4,4	9°	6,6	8,8

La valeur de la constante d'hydrolyse K' est  $5,2 \times 10^{-11} = \frac{(\text{H})^4}{(\text{Al})^3}$ . Le 0/0 de chlorure d'aluminium hydrolysé au 11° dédoublement est  $\frac{0,000016 \times 100}{0,000045 \times 4} = 8,8$  en remarquant qu'il y a 4 ions H qui prennent naissance par ion Al subissant l'hydrolyse.

L'hydrolyse cesse d'être négligeable et nous ne prendrons pas en considération les dédoublements ultérieurs.

Nous avons noté dans le tableau ci-dessus, le 0/0 de chlorure d'aluminium hydrolysé en fonction de la concentration.

Au lieu de l'acide complexe dichloroaluminique  $[\text{AlCl}_2(\text{OH})_2]_3\text{H}_3$ , on pourrait tout aussi bien admettre la formation de l'acide complexe  $[\text{AlCl}_2\text{O}_2]_3\text{H}_3$ ; les résultats de l'hydrolyse n'en seraient point changés. La forme anhydrique représentant la forme la plus acide, c'est la formule  $[\text{AlCl}_2\text{O}_2]_3\text{H}_3$ , qu'il conviendrait d'envisager de préférence.

Au lieu de l'acide trichloroaluminique  $[\text{AlCl}_3(\text{OH})_3]_3\text{H}_3$ , considéré pour l'hydrolyse

du chlorure d'aluminium, à une concentration supérieure à 0,0058  $\frac{\text{Cl}_2\text{Al}}{\text{litre}}$  mol-gr. on pourrait de même admettre la forme anhydriée  $[\text{AlCl}_2, \text{O}, (\text{OH})_2]_{\text{H}_2}$ .

*Hydrolyse du sulfate d'aluminium.*

L'hydrolyse du sulfate d'aluminium a fait l'objet de divers travaux. Mentionnons que, d'après Denham (3), l'hydrolyse d'une solution diluée de sulfate d'aluminium engendre le sulfate basique  $\text{SO}_4\text{Al}(\text{OH})$  selon l'équation :



La vitesse de la réaction d'hydrolyse croît avec la dilution et avec la température. Nous avons analysé avec soin le sulfate d'aluminium utilisé. L'analyse fait apparaître que le sel est basique. En ne prenant en considération que le radical sulfurique  $\text{SO}_4$  et l'aluminium nous trouvons en effet :

Al 0/0 = 17,2  $\text{SO}_4$  0/0 = 82,8  
 Calculé pour  $(\text{SO}_4)_2\text{Al}_2$  Al 0/0 = 15,8  $\text{SO}_4 = 84,2$

Par addition déterminée d'acide sulfurique normal, à un volume donné de la solution de sulfate d'aluminium basique on obtient une solution de concentration :  $0,221 \left[ \frac{1}{2} (\text{SO}_4)_2\text{Al}_2 \right] \frac{\text{mol-gr}}{\text{litre}}$ .

Il est fait usage pour la préparation de la solution et pour les dilutions d'eau bidistillée. On pratique les dédoublements successifs en ajoutant à un volume déterminé de la solution de sulfate d'aluminium, un volume égal d'eau bidistillée

Après chaque dilution, on attend 2 heures avant de prendre le  $p_{\text{H}}$ , pour que l'équilibre soit bien établi. Les déterminations sont faites à 20°, on obtient les résultats suivants :

N° du dédoublement.....	Solution initiale	1°	2°	3°	4°	5°	6°
Concentration en ion Al gr/litre ..	0,22	0,11	0,055	0,0275	0,0137	0,0068	0,0034
Concentration en ion H gr/litre...	0,013	0,008	0,005	0,003	0,0018	0,0012	0,00071

Recherchons en nous basant sur ces résultats expérimentaux, la loi suivant laquelle le sulfate d'aluminium subit l'hydrolyse.

Nous admettrons pour l'interprétation de cette hydrolyse, comme pour celle de l'hydrolyse du chlorure d'aluminium, qu'il se forme des acides complexes forts, que nous supposerons entièrement ionisés, comme le sulfate d'aluminium lui-même.

L'hydrolyse du sulfate d'aluminium peut être représentée par l'équation (III) :



Il y aurait formation d'acide sulfurique et d'acide sulfatoaluminique de formule  $[\text{SO}_4\text{Al}(\text{OH})_2]_{\text{H}}$ .

Représentons par  $(\text{SO}_4)$ ,  $(\text{Al})$ ,  $(\text{SO}_4\text{Al}(\text{OH})_2)$ ,  $(\text{H})$  les concentrations des ions  $\text{SO}_4$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{SO}_4\text{Al}(\text{OH})_2$ ,  $(\text{H})$ .

Appliquons la loi d'action de masse à la réaction (III) en remarquant que l'on a d'une manière approximative, l'hydrolyse étant faible :

$$(\text{SO}_4) = \frac{3}{2} (\text{Al}) \quad [\text{SO}_4\text{Al}(\text{OH})_2] = \frac{(\text{H})}{2}$$

Observons aussi que l'équation d'équilibre peut être mise sous la forme :



La loi d'action de masse donne :

$$\frac{(\text{SO}_4\text{Al}(\text{OH})_2)^2 (\text{H})^4}{(\text{SO}_4)^2 (\text{Al})^2} = \frac{\left(\frac{1}{2}\right)^2 (\text{H})^4}{\left(\frac{3}{2}\right)^2 (\text{Al})^4} = K \quad \text{ou} \quad \boxed{\frac{(\text{H})^2}{(\text{Al})^2} = 3\sqrt{K} = K'}$$

(3) DENHAM, *J. Chem. Soc.*, 1908, 93, 41.

La variation de la concentration de l'ion Al étant 1/2 par suite d'un dédoublement, on aura d'après la loi supposée :

$$\frac{(H')}{(H)} = 0,63$$

(H') représentant la concentration en ion hydrogène après le dédoublement et (H) cette concentration avant le dédoublement. On observe que la loi supposée est bien suivie d'une manière approximative, comme cela résulte du tableau suivant :

N° du dédoublement.....	Solution initiale	1°	2°	3°	4°	5°	6°
Concentration en ion Al gr/litre..	0,22	0,11	0,055	0,0275	0,0137	0,0068	0,0034
Concentration théorique en ion H gr/litre.....	0,013	0,0032	0,0051	0,0032	0,0020	0,0012	0,00075
Concentration expérimentale en ion H.....	0,013	0,008	0,005	0,003	0,0018	0,0012	0,00071
% sulfate d'aluminium hydrolysé.	2,9	3,6	4,4	5,4	6,4	8,8	10,4

Pour des concentrations comprises entre les valeurs :

$$\frac{2,2}{10} (\text{SO}_4)_2\text{Al}_2 \frac{\text{mol-gr}}{\text{litre}} \quad \text{et} \quad \frac{2,2}{640} (\text{SO}_4)_2\text{Al}_2 \frac{\text{mol-gr}}{\text{litre}}$$

l'hydrolyse du sulfate d'aluminium est représentée d'une manière approchée par l'équation (III). La valeur de la constante K' de l'hydrolyse est :

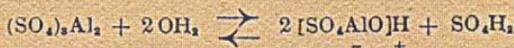
$$K' = \frac{(\text{Al})^2}{(\text{H})^2} = 4,7 \times 10^{-6}$$

Le 0/0 de sulfate d'aluminium hydrolysé au 6° dédoublement est :

$\frac{0,00071 \times 100}{0,0034 \times 2} = 10,4$  0/0, en remarquant qu'il y a deux ions H qui prennent naissance par ion Al subissant l'hydrolyse. L'hydrolyse cesse d'être négligeable et nous ne prendrons pas en considération les dédoublements ultérieurs. Nous avons noté dans le tableau ci-dessus le 0/0 de sulfate d'aluminium hydrolysé en fonction de la concentration.

L'hydrolyse du sulfate d'aluminium est plus forte que celle du chlorure d'aluminium, cela tient à ce que l'acide sulfurique est un acide moins fort que l'acide chlorhydrique.

Au lieu de la formation de l'acide complexe  $[\text{SO}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{H}]^+$  on pourrait admettre la formation de l'acide  $(\text{SO}_4\text{AlO})\text{H}^+$  les résultats de l'hydrolyse n'en seraient pas modifiés. On aurait dans ce cas la réaction :



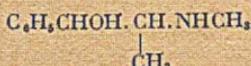
#### N° 100. — Synthèse de nouveaux dérivés du groupe des amines $\alpha$ -trisubstituées. — Dérivés $\alpha,\alpha$ -disubstitués de la $\beta$ -phényléthylamine, par C. MENTZER, BUU-HOI et P. CAGNIANT (12.6.42).

Les auteurs décrivent la synthèse de quelques aryléthylamines- $\alpha$  disubstituées ayant des propriétés physiologiques nouvelles.

La  $\beta$ -phényléthylamine  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ , noyau fondamental de presque tous les alcaloïdes, renferme en puissance toute une gamme d'actions physiologiques les plus variées, qu'il est possible de faire apparaître en apportant des modifications parfois légères à la structure de la molécule.

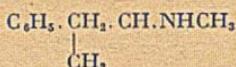
Quelques exemples concrets relevés au hasard dans la littérature chimique et physiologique suffiront à illustrer ce fait :

l'éphédrine :

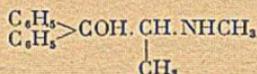


possède, outre ses propriétés sympathicomimétiques, une légère activité anesthé-

sique et spasmolytique (1). La fonction alcool secondaire est certainement responsable de cette action, étant donné que la pervitine :

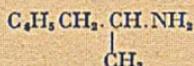


où OH est remplacé par H exerce une action stimulante sur le système nerveux central (2) autre que celle de l'éphédrine. Si, d'autre part, la fonction alcool secondaire étant maintenue, on introduit un deuxième radical phényle en  $\beta$ , le corps obtenu :



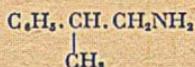
est beaucoup moins sympathicomimétique que l'éphédrine, mais possède des propriétés anesthésiques et spasmolytiques bien plus prononcées que cette dernière; en outre le phényle supplémentaire fait apparaître l'action bactéricide que ne possèdent pas les autres amines du groupe (1).

En ce qui concerne les relations entre la structure de telles amines et leur toxicité vis-à-vis des microorganismes, Kinder (3) a montré que l'activité augmente avec la longueur de la chaîne fixée sur le noyau. La ramification diminue cette activité; par contre, elle apporte une action stimulante sur le système nerveux central: la benzédrine :



possède une telle action à un haut degré.

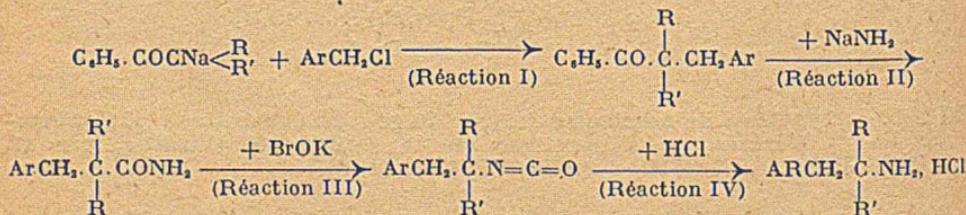
La position de cette ramification n'est pas indifférente car l'isomère :



ne possède pas ces propriétés (4).

On voit donc l'importance toute particulière de la substitution en  $\alpha$  par rapport au groupement  $\text{NH}_2$ .

Étant donné ce fait, nous nous sommes demandés si l' $\alpha$  disubstitution ne permettrait pas d'aboutir à des corps présentant une action encore différente et variable suivant les substituants: ce problème nous a paru d'autant plus intéressant à étudier que de telles phényléthylamines  $\alpha$  disubstituées n'ont pas encore été préparées jusqu'ici. Seule la synthèse de l' $\alpha$  diméthylphényléthylamine a été décrite par l'un de nous dans une récente communication (5). Cette substance présentant un certain intérêt d'après des essais physiologiques, nous avons préparé un certain nombre d'arylalcoyl amines  $\alpha$  disubstituées nouvelles, afin d'étudier les relations entre leur constitution chimique et leur action physiologique. La synthèse de ces amines s'effectue conformément aux réactions suivantes :



(Ar étant un noyau aromatique, R et R' un radical aryle, alkyle ou aralkyle)

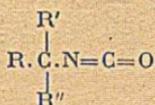
La condensation (I) a été déjà étudiée par Haller et ses élèves (6) de même que (II). En ce qui concerne (II) M<sup>me</sup> Ramart-Lucas et Albesco ont montré (7) que les cétones :



se scindent d'autant plus difficilement en amides, que les radicaux R, R', R'' ont un poids moléculaire plus élevé, il était donc à craindre que les homologues supérieurs de l'amide  $\alpha$ -diméthyl-dihydrocinnamique ne s'obtiendraient qu'avec de mauvais rendements. C'est ce que nous avons vérifié: les amides  $\alpha$  diméthylées substituées ou non dans le noyau se forment avec un rendement de 90 0/0 environ, les amides méthyl éthylée et diéthylée ne sont obtenues qu'avec un rendement

de 40 0/0; enfin l' $\alpha$ -méthyl- $\alpha$ -heptylphénylpropionamide ne se forme presque pas.

La réaction III (action de BrOK sur les amides obtenues) ne conduit pas directement aux amines correspondantes; mais aux éthers isocyaniques :



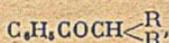
La formation de ces éthers, déjà observée par Hofmann lui-même (8) a été étudiée en détail par M<sup>lle</sup> Montagne et Casteran (9) qui, les premiers, ont montré que la dégradation des amides  $\alpha$  trisubstitués conduit à des isocyanates parfaitement stables et faciles à préparer avec d'excellents rendements. Comme l'a observé l'un de nous (5) l'amide diméthylidihydrocinnamique se comporte d'une façon particulière. L'isocyanate qui en dérive a une *stabilité suffisante* pour pouvoir être isolé en opérant avec rapidité, mais au contact d'un acide ou d'une base forte, même à la température ordinaire, il s'hydrolyse en donnant l'amine qui se combine d'ailleurs instantanément avec un excès d'isocyanate avec formation d'urée symétrique (voir 5).

Les isocyanates étudiés dans le présent mémoire sont à ce point de vue beaucoup *plus stables*, leur hydrolyse en amine nécessite un chauffage plus ou moins élevé en présence d'acide chlorhydrique concentré. D'autre part, les amines obtenues ne se combinent que très lentement avec l'excès d'isocyanate, si bien qu'il n'y a jamais formation d'urée symétrique.

#### PARTIE EXPÉRIMENTALE.

##### 1° Préparation des cétones.

Une molécule d'acétophénone disubstituée de formule générale :

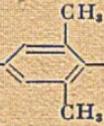


dissoute dans 4-5 fois son poids de benzène déthiophéné sec, est additionnée de 1,1 mol. d'amidure de sodium fraîchement préparé et chauffée au bain-marie bouillant jusqu'à cessation de dégagement d' $NH_3$ . La réaction rapide quand  $R = R' = CH_3$ , est d'autant plus lente que  $R$  et  $R'$  ont un poids moléculaire plus élevé, il est préférable d'ailleurs d'employer le toluène comme solvant pour  $R$  et  $R'$  élevés. Après refroidissement on ajoute une molécule de dérivé chlorométhylé  $ArCH_2Cl$  en agitant et refroidissant au besoin (dans la plupart des cas la réaction est violente) le  $CINA$  précipite presque aussitôt et on achève la réaction en refluxant 12 heures. On traite après refroidissement par l'eau distillée plus quelques gouttes d'acide acétique, lave à l'eau, sèche, concentre et rectifie sous vide et recristallise si le corps est solide. Les cétones obtenues sont consignées dans le tableau I. La phénoxyéthylidiméthylacétophénone (corps n° 7 du tableau I) se prépare en condensant le bromure de  $\beta$ -phénoxyéthyle avec l'iso-propylphénylcétone sodée.

TABLEAU I.

1)	$\begin{array}{c} CH_3 \\   \\ C_6H_5 \cdot CO \cdot C \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \\   \\ n C_6H_{13} \end{array}$	Eb <sub>12-13</sub> : 230-232° Liquide assez visqueux.	C <sub>23</sub> H <sub>30</sub> O	Tr. C 85,5 H 9,2	Cal. C 85,7 H 9,3
2)	$\begin{array}{c} CH_3 \\   \\ C_6H_5 \cdot CO \cdot C \cdot CH_2 \cdot \text{Cyclohexane} \\   \\ CH_3 \end{array}$	Eb <sub>10</sub> : 181-182° Liquide assez visqueux.	C <sub>17</sub> H <sub>24</sub> O	Tr. C 83,4 H 9,5	Cal. C 83,6 H 9,83
3)	$\begin{array}{c} CH_3 \\   \\ C_6H_5 \cdot CO \cdot C \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3 (p) \\   \\ CH_3 \end{array}$	Eb <sub>14</sub> : 224-226° Liquide assez visqueux.		Déjà décrite par Haller.	
4)	$\begin{array}{c} CH_3 \\   \\ C_6H_5 \cdot CO \cdot C \cdot CH_2 \cdot C_6H_4OCH_3 (p) \\   \\ C_6H_5 \end{array}$	Eb <sub>18</sub> : 234° Liquide assez visqueux.	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	Tr. C 80,8 H 7,92	Cal. C 81,07 H 8,1

TABLEAU I (Suite)

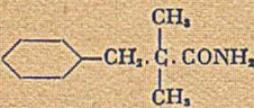
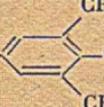
5)	$C_6H_5.CO.C(CH_3)_2.CH_2.C_6H_5.C(CH_3)_3$ (p)	Eb <sub>10</sub> : 242° F: 60° peu soluble dans l'alcool: aiguilles fines.	$C_{21}H_{24}O$	Tr. C 85,32 H 8,92	Cal. C 85,71 H 8,84
6)	$C_6H_5.CO.C(CH_3)_2.CH_2$  $C(CH_3)_3$	Sera décrite dans ce Bulletin par ailleurs.			
7)	$C_6H_5.CO.C(CH_3)_2.CH_2.CHO.C_6H_5$	Eb <sub>1</sub> : 208° Liquide.	$C_{18}H_{20}O_2$	Tr. C 80,23 H 7,31	Cal. C 80,59 H 7,66
8)	$C_6H_5.CO.CH(CH_3).n C_7H_{15}$	Eb <sub>10</sub> : 168-170° Liquide.	$C_{14}H_{24}O$	Tr. C 82,5 H 9,97	Cal. C 82,76 H 10,34
9)	$C_6H_5.CO.CH(CH_3).C_2H_5$	Eb <sub>760</sub> : 230-332°		Déjà connue.	

Nous signalons que la cétone (2) a été obtenue par condensation de l'iode de cyclohexylméthyle -CH<sub>2</sub>I préparé selon (10), avec l'iso-propylphénylcétone sodée.

## 2° Préparation des amides.

Une molécule de cétone est dissoute dans 3-4 fois son poids de toluène et chauffée au reflux en présence de 1,2 molécules d'amidure de sodium fraîchement préparé pendant 4 à 6 heures (d'une façon générale les cétones ayant un Ar substitué se scindent plus rapidement que les autres). Après refroidissement, de l'eau est ajoutée petit à petit en agitant et la solution toluénique séparée est lavée et séchée; le toluène est chassé et l'amide est rectifiée ou recristallisée dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole.

TABLEAU II.

	$C_{11}H_{21}ON$	F (inst.): 99-100° Tables ciréuses blanches (éther de pétrole.)	N Tr. 7,51 Cal. 7,65
$C_6H_5.CH_2.C(CH_3)_2.CONH_2$	Déjà préparée par Haller.	Eb <sub>16</sub> : 195°.	
$C_6H_5.CH_2.C(CH_3)_2.CONH_2$	$C_{13}H_{19}ON$	Eb <sub>20</sub> : 198-200° Liquide épais.	N Tr. 6,61 Cal. 6,82
$(CH_3)_2C=C(CH_3)C(CH_3)_2.CONH_2$ 	$C_{17}H_{27}ON$	F: 128° Touffes de fines aiguilles (éther de pétrole.)	N Tr. 5,38 Cal. 5,36
$(CH_3)_2C=C(CH_3)C(CH_3)_2.CONH_2$ 	$C_{13}H_{23}ON$	F: 120° Paillettes onctueuses incolores (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> + ligroïne.)	N Tr. 6,18 Cal. 6,33
$CH_3O-C_6H_4-CH_2.C(CH_3)_2.CONH_2$	Déjà décrite par Haller et Bauer.		
$C_6H_5O.CH_2.C(CH_3)_2.CONH_2$	$C_{12}H_{17}O_2N$	F: 77°5. Fines paillet. brillantes (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> + ligroïne.)	N Tr. 6,53 Cal. 6,76

3<sup>o</sup> Préparation des isocyanates.

On ajoute d'un seul coup une suspension d'amide (1/10 molécule dans 200 cm<sup>3</sup> d'eau) à une solution d'hypobromite de potassium (brome 16 g + solution de KOH à 25 0/0 160 g); le mélange est agité à la machine jusqu'à dissolution de l'amide; après un temps variant entre quelques minutes à quelques heures, l'isocyanate surnage. Il est extrait à l'éther, lavé et rectifié après évaporation de l'éther. Les points d'ébullition des isocyanates sont toujours plus bas que ceux des amides (voir tableau III):

TABLEAU III.

$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{N} = \text{C} = \text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{ON}$	Eb <sub>18</sub> : 137-138°. Liquide mobile incolore.	N Tr. 7,52 Cal. 7,40
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{N} = \text{C} = \text{O} \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{ON}$	Eb <sub>18</sub> : 142-145°. Liquide mobile incolore.	N Tr. 6,95 Cal. 6,89
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Cyclohexane} - \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{N} = \text{C} = \text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{ON}$	Eb <sub>18</sub> : 98-100°. Liquide.	N Tr. 7,91 Cal. 7,73
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{N} = \text{C} = \text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{ON}$	Eb <sub>18</sub> : 142°. Liquide.	N Tr. 7,49 Cal. 7,40
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ (\text{CH}_3)_2\text{C} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{N} = \text{C} = \text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{ON}$	Eb <sub>17</sub> : 160°. Liquide.	N Tr. 5,98 Cal. 6,06
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ (\text{CH}_3)_2\text{C} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) - \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{N} = \text{C} = \text{O} \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{ON}$	F: 54°. Petits cristaux incolores.	N Tr. 5,52 Cal. 5,40

TABLEAU IV.

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{NH}_2, \text{HCl} \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NCl}$	F: 200-201° (inst.) Avec sublimation.	Cl Tr. 17,42 Cal. 17,79
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{NH}_2, \text{HCl} \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{NCl}$	F (inst.): 182-183°. Avec sublimation.	Cl Tr. 16,34 Cal. 16,62
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Cyclohexane} - \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{NH}_2, \text{HCl} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NCl}$	F (inst.): 147-148°. Avec sublimation.	Cl Tr. 18,17 Cal. 18,53
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{NH}_2, \text{HCl} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{ONCl}$	F: 169°.	Cl Tr. 16,72 Cal. 16,47
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ (\text{CH}_3)_2\text{C} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{NH}_2, \text{HCl} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{NCl}$	F inst.: 200°. (aiguilles incolores) dans alcool + éther se décomposant à la chaleur.	Cl Tr. 14,52 Cal. 14,7
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ (\text{CH}_3)_2\text{C} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) - \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{NH}_2, \text{HCl} \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{NCl}$	Se décompose sans fondre au-dessus de 200°.	Cl Tr. 13,02 Cal. 13,17

## 4° Préparation des amines et de leurs chlorhydrates.

L'isocyanate (0,1 mol.) est additionné d'un grand excès d'acide chlorhydrique concentré et chauffé au bain-marie en agitant; une réaction plus ou moins violente se déclenche; quand le dégagement de CO<sub>2</sub> est terminé, on chauffe à l'ébullition à l'ascendant jusqu'à obtention d'un liquide limpide; après refroidissement, on dilue avec de l'eau et lave la solution plusieurs fois à l'éther; l'amine est ensuite libérée par addition d'un excès de soude à 30 O/0 et extraite à l'éther; la solution étherée lavée avec très peu d'eau, séchée et évaporée, abandonne l'amine qui peut être transformée en son chlorhydrate par addition d'une solution d'acide chlorhydrique sec dans l'éther anhydre. Une seule recristallisation dans l'alcool-éther donne des sels purs. (voir tableau IV).

Nous remercions les Etablissements Roussel dont l'aide nous a permis d'effectuer ces recherches.

(1) E. EIDEBENZ, *Arch. Pharm.*, 1942, 280, 49 à 63. — (2) *Fortschr. Therapie*, 1941, 17, 37 à 44 et 90-100. — (3) K. KINDLER, *Arch. Pharm.*, 1938, 276, 107. — (4) E. H. WOODRUFF et E. PIERSON, *Am. Soc.*, 1938, 60, 1075-1077. — (5) C. MENTZER, *C. R.*, 1941, 213, 581. — (6) A. HALLER, *Bl.* (4), 1922, 31, 1073 à 1144. — (7) M<sup>me</sup> RAMART-LUCAS et G. ALBESCO, *C. R.*, 1922, 174, 1289. — (8) A. W. HOFMANN, *Ber.*, 15, 756 1882. — (9) M<sup>lle</sup> MONTAGNE et M. CASTERAN, *C. R.*, 1930, 191, 139. — (10) P. FREUNDLER, *Bl.* (3), 1906, 35, 547.

(Laboratoire de Chimie Organique de l'École Polytechnique)

N° 101. — Note de laboratoire. — Sur la pyrolyse du permanganate de potassium;  
par R. DOLIQUE et J. GALINDO (28.4.42).

On signale, dans tous les ouvrages classiques, la préparation de l'oxygène rigoureusement par pyrolyse du permanganate de potassium sans donner toutefois l'équation de cette réaction. Les rares traités (1), (2), (3), qui mentionnent cette équation la donnent sous la forme suivante :



Cette équation fait apparaître la formation de deux composés solides parfaitement définis : le bioxyde de manganèse d'une part, le manganate de potassium, d'autre part.

Il semble donc que la préparation du bioxyde de manganèse soit très simple en mettant à profit la pyrolyse du permanganate et la très grande solubilité du manganate obtenu. Malheureusement, cette équation ne représente les faits que d'une manière schématique.

Deux inconvénients d'un degré différent peuvent naître du choix de cette méthode de préparation du bioxyde. Le moins grave est une insuffisante pyrolyse qui laisse en présence du bioxyde et du manganate une quantité plus ou moins grande de permanganate non décomposé. Cette première impureté serait éliminée aisément par un simple lavage à l'eau et l'on n'aurait à regretter que la perte d'un produit, sinon rare, du moins précieux.

Le second inconvénient, plus grave, consiste dans l'existence simultanée, à côté du bioxyde, d'un certain nombre d'autres oxydes de manganèse dont la proportion relative est fonction de la température.

Ces faits sont probablement connus [(4) à (7)]; mais il nous a semblé qu'ils ne l'étaient pas suffisamment pour nous dispenser de les étudier à nouveau; et nous nous sommes livré à une étude particulière de la pyrolyse du permanganate de potassium.

*Dispositif expérimental.*

Le principe de ce travail expérimental est très simple. Après avoir desséché, puis pesé une prise d'essai (*p* grammes de permanganate) dans une nacelle de quartz (préalablement chauffée au rouge et refroidie dans un dessiccateur), on introduit cette nacelle et son contenu dans un tube de quartz; on fait le vide dans l'ensemble de l'appareil au moyen de la trompe à mercure. On porte alors le four à la température désirée (*T* degrés) et l'on recueille, sur la petite cuve de la trompe à mercure, le gaz oxygène au fur et à mesure de son dégagement. On poursuit le chauffage jusqu'à cessation du dégagement. On recueille ainsi *V* cm<sup>3</sup> d'oxygène (après réduction aux conditions normales de pression et de température). On étudie d'autre part, par une méthode analytique convenable, la composition du résidu contenu dans la nacelle. On peut connaître ainsi, en particulier, la quantité de

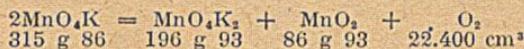
bioxyde de manganèse fournie par un gramme de permanganate de potassium, en fonction de la température de pyrolyse.

*Description d'une expérience à 300°.*

Décrivons par exemple l'expérience de pyrolyse à la température de 300°.

La prise d'essai de  $MnO_4K$  est de 0,322 g. Le volume d'oxygène recueilli, ramené aux conditions normales, est de 29 cm<sup>3</sup> 01. Le résidu solide de la pyrolyse, après lavage à l'eau (pour éliminer à la fois le permanganate non détruit et le manganate formé) pèse 0 g 160.

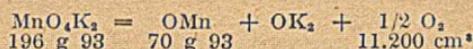
Comparons ces résultats aux valeurs théoriques résultant de l'équation :



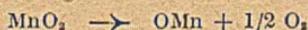
Le volume théorique d'oxygène serait de 22 cm<sup>3</sup> 8 et le poids théorique de bioxyde  $O_2Mn$  0 g 0886.

On recueille donc un excédent d'oxygène de 6 cm<sup>3</sup> 21 (soit 27 0/0 du nombre théorique) et un excédent de résidu insoluble de 0 g 0714 (soit 80,7 0/0 du nombre attendu).

Pour expliquer ces différences il semble d'abord que l'on puisse admettre une décomposition subséquente du manganate selon l'équation :



ou bien encore une simple décomposition selon le schéma :



Quoiqu'il en soit, à 1 g d'oxyde basique  $OMn$  ainsi formé correspondrait un apport supplémentaire d'oxygène de 157 cm<sup>3</sup> 8.

A 0 g 0714 devrait alors correspondre 11 cm<sup>3</sup> 25 d'oxygène, et non pas 6,21. On ne retrouve donc pas assez d'oxygène.

Ce dernier écart s'expliquerait alors par une recombinaison partielle de cet oxygène et de l'oxyde basique  $OMn$  avec formation d'oxydes  $O_2Mn_2$  ou  $Mn_2O_3$ , intermédiaires entre  $OMn$  et  $MnO_2$ .

*Résultats obtenus de 400° à 900°.*

Les résultats obtenus au cours de pyrolyses s'échelonnant de 400° à 900° C sont rassemblés dans le tableau ci-joint qui appelle quelques explications.

1° Ces documents sont ramenés au cas d'une prise d'essai de 1 g de  $MnO_4K$ .

2° Les colonnes 3 et 4 du tableau donnent la répartition des oxydes  $MnO_2$  et  $OMn$  dans le résidu insoluble dans l'eau, sans tenir compte apparemment de l'existence des oxydes intermédiaires. En fait, ces chiffres représentent les moyennes des résultats obtenus par les deux méthodes différentes que voici :

a) Selon la première de ces méthodes, on a procédé à la détermination chlorométrique du pouvoir oxydant du résidu insoluble (libération du chlore par action d'acide chlorhydrique, entraînement de ce gaz dans un appareil universel (8), dosage par l'hyposulfite N/10 de l'iode libéré par ce chlore dans une solution d'iode de potassium). On a exprimé les résultats en  $MnO_2$  et calculé par différence les teneurs en  $OMn$ , non actif.

b) Selon la seconde méthode, on a lavé à l'acide nitrique à 5 0/0 de  $NO_2H$  une autre partie aliquote du même résidu et l'on a compté comme oxyde basique  $OMn$  ce qui est passé en solution dans la liqueur acide, la différence représentant alors le bioxyde  $MnO_2$ .

Les résultats obtenus pour  $MnO_2$  sont un peu plus forts d'après la technique a). Au contraire, d'après b), les résultats sont plus forts pour l'oxyde désigné conventionnellement ici sous la formule  $OMn$ . Ces différences sont rationnelles : dans le premier cas, on compte comme bioxyde des composés du type  $O_2Mn_2$  actifs sur l'acide chlorhydrique et dans le second cas on élimine comme basique non seulement  $OMn$  mais encore  $O_2Mn_2$ , par exemple.

3° La cinquième colonne exprime en  $MnO_4K$  les résultats du dosage volumétrique, au moyen de l'acide oxalique, des liqueurs obtenues par lessivage du résidu de pyrolyse. Ces liqueurs contiennent à l'origine un mélange de permanganate et de manganate qu'une acidification en vue du dosage transforme uniquement en permanganate.

Le tableau ci-joint s'interprète assez bien avec l'aide d'un graphique facile à établir.

Tableau des résultats de la pyrolyse de 1 gramme de permanganate de potassium à différentes températures.

Température	Volume d'oxygène dégagé (0°-760 mm Hg)	MnO <sub>2</sub>	OMn	Mélange manganate + permanganate (compté en MnO <sub>4</sub> K)
400°	83,4 cm <sup>3</sup>	0,348 g	0,141 g	0,210
450°	91,3 cm <sup>3</sup>	0,370 g	0,111 g	0,224
500°	103 cm <sup>3</sup>	0,446 g	0,155 g	0,050
600°	110 cm <sup>3</sup>	0,432 g	0,173 g	0,04
700°	114,7 cm <sup>3</sup>	0,490 g	0,184 g	0,011
800°	120,5 cm <sup>3</sup>	0,430 g	0,220 g	0,026
900°	126 cm <sup>3</sup>	0,346 g		0

## Conclusion de cette étude.

On peut déduire de cette étude plusieurs points remarquables.

1° Le volume d'oxygène fourni par pyrolyse du permanganate de potassium n'atteint un maximum que vers 900°.

2° Corrélativement, le permanganate et après lui le manganate ne sont intégralement décomposés qu'au voisinage de cette même température.

3° Le bioxyde de manganèse n'est pas le seul composé insoluble dans l'eau qui prenne naissance par suite de cette pyrolyse. Il est accompagné d'au moins un autre oxyde de manganèse, l'oxyde basique OMn.

4° Pour un poids donné de permanganate, la plus grande quantité de bioxyde formé est de l'ordre de 50 0/0 de ce poids et on l'obtient par une pyrolyse vers 700°.

5° Les quantités d'oxyde basique formé sont déjà de l'ordre de 14 0/0 dès la température de 400°; elles vont sans cesse en croissant au fur et à mesure que la température de pyrolyse s'élève.

Nous n'avons pas pu poursuivre cette étude au-delà de 900° les particules manganaises projetées au contact de la paroi interne du tube donnant lieu à la formation d'un silicate de manganèse non récupérable et menaçant de mettre hors d'état notre tube de silice fondue. Mais la chute à 0 de la portion soluble dans l'eau après cette pyrolyse démontre que tout le permanganate et tout le manganate ont été transformés en oxydes insolubles.

(1) H. GAUTIER et G. CHARPY, *Leçons de chimie à l'usage des élèves de mathématiques spéciales* (Gauthier-Villars, édit., Paris, 7<sup>e</sup> édit., p. 192). — (2) A. DAMIENS, *Cours de chimie minérale de la Faculté de Pharmacie de Paris, 1933-1934* (Imprimerie administr., Melun, 1934, p. 114). — (3) A. SMITH, *General Chemistry for Colleges* (The Century Co., édit., New-York, 2<sup>e</sup> édit., 1919, p. 623). — (4) BOTTGER et J. PRAKT, *Chem.*, 1868, 103, 316. — (5) RUDORFF, *Z. Anorg. Chem.*, 1901, 27, 58. — (6) ASKENASY et SOLBERG, *Nerust Festschrift*, 53; Halle, 1912. — (7) GELOSO, in *Pascal, Traité de chimie minérale*, IX, 599 (Masson, édit., Paris, 1933). — (8) DOLIQUE, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5, 1264.

## N° 102. — Note de laboratoire. — Nouvel appareil de laboratoire à usages multiples; par R. DOLIQUE (28.4.42).

L'appareil proposé est un perfectionnement des appareils de Franke et de Desgrez.

Entièrement en pyrex, ses différentes parties sont assemblées par l'intermédiaire de rodages normalisés, donc interchangeables.

Il comprend un jeu de ballons de capacités et de formes diverses, mais de même hauteur totale *h*. Le col de ces différents ballons s'adapte sur une olive portant, comme dans l'appareil de Desgrez : une ampoule à robinet, un tube d'admission de gaz plongeant au fond, des ballons et une tubulure latérale reliée à un réfrigérant.

Mais le réfrigérant n'est pas soudé à l'olive comme dans les appareils décrits jusqu'alors; il est assemblé de telle sorte que, par une rotation de 180° autour de l'axe XX' de la tubulure latérale, il puisse quitter instantanément sa position de réfrigérant « à reflux » pour se transformer en un réfrigérant descendant, et vice versa.

Non seulement pour donner à cet appareil et à ses accessoires un aspect élégant, mais aussi pour permettre des montages corrects, il suffit de choisir pour ses principaux angles les valeurs convenables de 60 et de 120°.

Un tel dispositif permet :

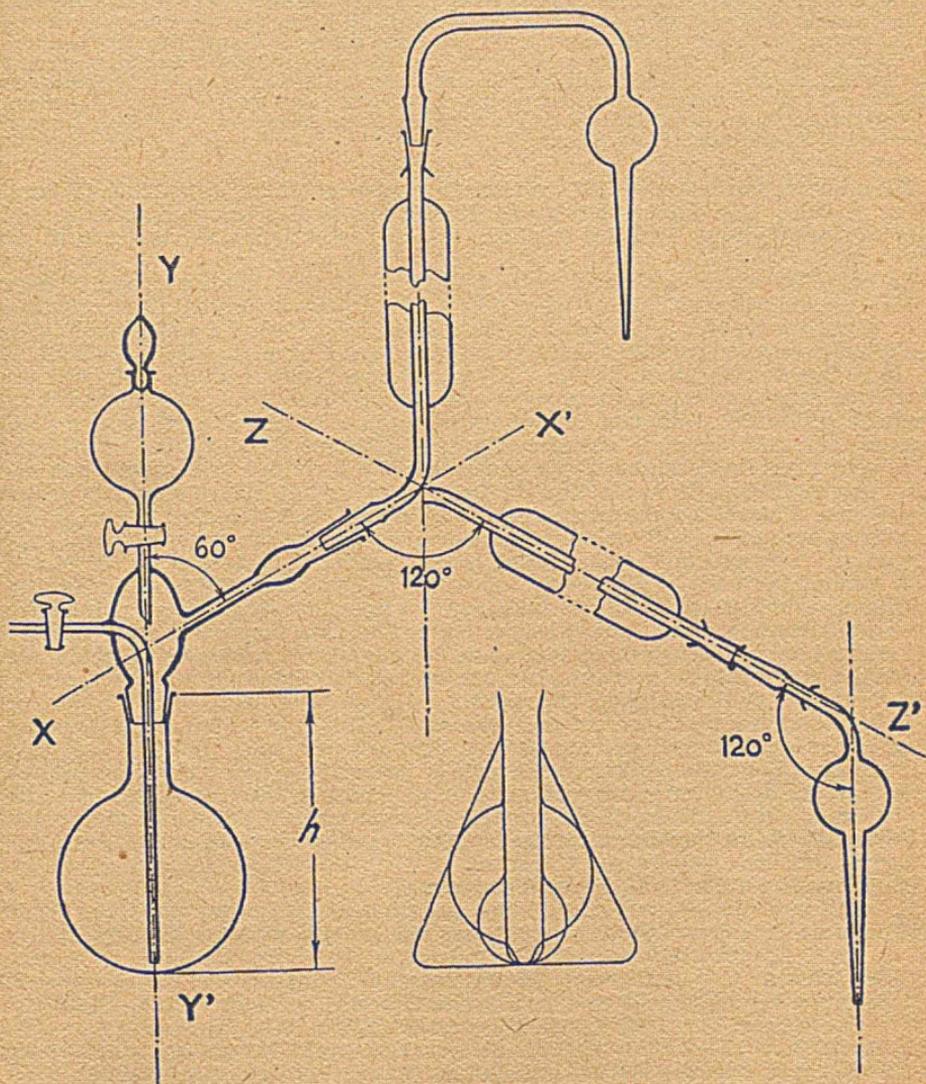
- L'ébullition à reflux avec ou sans courant gazeux;
- L'introduction d'un réactif à tout moment sans interruption de ce courant gazeux;
- La distillation du contenu du ballon;

d) La rectification du résidu après départ du solvant;  
 e) Au besoin, l'aspiration du contenu du ballon par le canal d'admission de gaz, etc..., tout cela dans un appareil unique, en verre, sans aucune perte par transvasement ou par fuites aux joints et, à l'occasion, dans des atmosphères inertes ou choisies selon la fragilité des substances manipulées.

L'emploi de rodages normalisés permet en outre certaines combinaisons intéressantes :

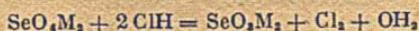
f) Raccordements divers à la partie supérieure du réfrigérant placé verticalement (tube de Delattre, allonge à boule pour barbotage des gaz formés dans une réaction donnée...);

g) Raccordements analogues à la partie inférieure du réfrigérant placé en position descendante, au moyen d'ergots pour assurer la mise en place des pièces accessoires convenables.



A titre d'exemples d'applications, je puis indiquer que cet appareil est en service courant dans mon laboratoire.

1° En position ascendante, pour le dosage des sélénites par action de l'acide chlorhydrique : le chlore formé selon l'équation



est chassé par un lent courant de gaz carbonique amené latéralement et vient barboter à la sortie dans une solution d'iodure;

2° En position descendante, pour le microdosage du sélénium par entraînement au moyen de l'acide chlorhydrique gazeux et sec, suivi, à l'extrémité du dispositif, de l'hydrolyse du chlorure de sélénium ainsi formé.

(Faculté de Pharmacie de Montpellier,  
Laboratoire de Chimie minérale.)

**N° 103. — Caractérisation de l'alcool butylique secondaire et absence de l'alcool isopropylique dans les fractions de diverses huiles essentielles de vin distillant au voisinage du point d'ébullition de l'alcool isopropylique; par MM. J. DURODIE et E. RÔLENS (18.5.42).**

Des huiles essentielles d'alcools de vin après déshydratation sur carbonate de potasse ont été soumises à plusieurs distillations fractionnées successives à la colonne Robert, en vue d'étudier plus particulièrement la fraction passant entre 82° et 86° C.

La réaction de Legal après oxydation et la réaction de Denigès au sulfate mercurique acide, ayant laissé prévoir la présence de l'alcool butylique secondaire, la fraction en question a été iodurée et les iodures d'alcoyle, séparés par distillation fractionnée, ont été examinés au double point de vue de leur teneur en iode et de leur indice d'oxydation sulfochromique. Les résultats obtenus ont permis de conclure de façon certaine à la présence de l'alcool butylique secondaire et à l'absence de l'alcool isopropylique dans les huiles essentielles d'alcools de vin étudiées.

Dans une communication à l'Académie des sciences (*C. R.*, tome 206, 17 janvier 1938, p. 218), MM. Michel Flanzy et Marcel Banos ont annoncé avoir isolé de l'alcool isopropylique dans des fractions d'huiles essentielles de vin passant entre 82° et 86°.

La caractérisation de l'alcool isopropylique était faite sur un produit passant après deux rectifications à 82°7 sous 760 mm. Ce produit présentait les caractères d'un alcool *secondaire*, il donnait avec le réactif de Denigès au sulfate mercurique acide, un précipité cristallin *blanc* (et non jaune), avait une densité à 15° de 0,7908 et un indice de réfraction de  $n_{20}$ : 1,37721, en outre, par réaction sulfochromique pratiquée sans doute suivant le processus de M. Flanzy qui nous apparaît sans garantie suffisante, il donnait une quantité équimoléculaire d'acétone non effectivement caractérisée mais calculée d'après la quantité d'oxygène consommée. Il ne serait pas invraisemblable de penser que c'est surtout à la suite d'une mauvaise interprétation de la réaction de Denigès qu'ils ont été amenés à conclure à la présence d'alcool isopropylique, alors qu'il s'agissait fort probablement d'alcool butylique secondaire qui donne une coloration par la réaction de Legal, après oxydation et un précipité *blanc cristallin* avec le réactif de Denigès, l'alcool butylique secondaire peut, en effet, se trouver avec l'alcool éthylique dans des fractions distillant au voisinage de 82°7, température légèrement supérieure au point d'ébullition de l'alcool isopropylique (82°4) et donner lieu par oxydation sulfochromique à la formation de méthyléthylcétone dans des conditions telles que si cette oxydation n'est pas pratiquée suivant un mode opératoire rigoureux on puisse conclure à la formation équimoléculaire d'acétone.

Notre examen a porté sur six échantillons d'huiles essentielles de vin provenant de la région de Nîmes, d'un volume de 5 litres chacun.

Ces échantillons, de couleur jaune pâle à jaune d'or, d'une densité voisine de 0,828, ont été déshydratés sur carbonate de potasse technique anhydre. Le contact sur carbonate et l'addition de carbonate ont été poursuivis jusqu'à ce que la partie sous-jacente de carbonate soit prise à l'état semi-solide. Les huiles essentielles anhydres ont été séparées par filtration.

Nous avons ainsi obtenu respectivement :

*Échantillon n° 1.* — 4.500 cm<sup>3</sup> d'huile essentielle anhydre qui, par une première distillation à la colonne Robert ont donné 681 cm<sup>3</sup> se répartissant ainsi :

Fraction 80°-86°, 425 cm<sup>3</sup>; fraction 86°-100°, 256 cm<sup>3</sup>.

*Échantillon n° 2.* — 1.200 cm<sup>3</sup> d'huile essentielle anhydre qui, par une première distillation à la colonne Robert ont donné 355 cm<sup>3</sup> se répartissant ainsi :

Fraction 80°-86°, 285 cm<sup>3</sup>; fraction 86°-100°, 70 cm<sup>3</sup>.

*Échantillon n° 3.* — 4.750 cm<sup>3</sup> d'huile essentielle anhydre qui, par une première distillation à la colonne Robert ont donné 500 cm<sup>3</sup> se répartissant ainsi :

Fraction 81°-86°, 392 cm<sup>3</sup>; fraction 86°-100°, 108 cm<sup>3</sup>.

*Échantillon n° 4.* — 3.600 cm<sup>3</sup> d'huile essentielle anhydre qui, par une première distillation à la colonne Robert ont donné 2.691 cm<sup>3</sup> se répartissant ainsi :

Fraction 78°-81°, 2.501 cm<sup>3</sup>; fraction 81°-86°, 80 cm<sup>3</sup>; fraction 86°-100°, 110 cm<sup>3</sup>.

*Échantillon n° 5.* — 3.140 cm<sup>3</sup> d'huile essentielle anhydre qui, par une première distillation à la colonne Robert ont donné 1.030 cm<sup>3</sup> se répartissant ainsi :

Fraction 78°5-86°, 910 cm<sup>3</sup>; fraction 86°-100°, 120 cm<sup>3</sup>.

*Échantillon n° 6.* — 2.350 cm<sup>3</sup> d'huile essentielle anhydre qui, par une première distillation à la colonne Robert ont donné 234 cm<sup>3</sup> se répartissant ainsi :

Fraction 77°5-86°, 172 cm<sup>3</sup>; fraction 86°-100°, 62 cm<sup>3</sup>.

Les parties distillant au-dessous de 100° ont été alors reprises une à une et soumises à une nouvelle distillation fractionnée en vue de recueillir et de mesurer particulièrement la fraction passant entre 82° et 86°-88°.

Nous donnons dans le tableau ci-dessous le volume des diverses fractions distillant au-dessous de 100°. Chacune de ces fractions a été examinée en vue de savoir quelle coloration elle donnait par la réaction de Legal après oxydation et quelle était sa façon de se comporter au réactif de Denigès au sulfate mercurique acide, soit *immédiatement*, soit *après une demi-heure*.

Désignation de l'huile essentielle et de la fraction	Volume en cm <sup>3</sup>	Réaction de Legal après oxyd.	Réaction de Denigès	
			immédiate	après 1/2 heure
Échantillon n° 1.....	681	Porto rouge	Néant	Pté cristallin blanc
Fraction 1 de 78°8 à 80°5 cor.	58	—	—	—
Fraction 2 de 80°5 à 82° cor.	154	—	—	—
Fraction 3 de 82° à 88° cor.	86	—	—	—
Fraction 4 de 88° à 95° cor.	112	—	—	—
Fraction 5 au-dessus de 95°.	226	—	—	—
Échantillon n° 2.....	355			
Fr. 1 de 78°2 à 80° cor....	175	Porto léger	Néant	Néant
Fr. 2 de 80° à 82° cor....	69	—	—	—
Fr. 3 de 82° à 88° cor....	11	Porto rouge	—	Pté cristallin blanc
Fr. 4 de 88° à 95° cor....	2,5	—	—	—
Fraction 5 au-dessus de 95°.	35	Porto rouge	Néant	Néant
Échantillon n° 3.....	500			
Fraction de 78°15 à 80° cor.	192	Néant	Néant	Pté cristallin blanc
Fraction 2 de 80° à 82°....	111	Porto léger	—	Léger trouble
Fraction 3 de 82° à 88°....	5	Porto rouge	—	—
Fraction 4 de 88° à 95°....	1	—	—	Néant
Fraction 5 au-dessus de 95°.	140	—	—	Pté cristallin blanc
Échantillon n° 4.....	2.691			
Fraction 1 de 78°15 à 78°85.	1.648	Néant	Néant	Pté cristallin blanc
Fraction 2 de 78°85 à 80°85.	513	—	—	Néant
Fraction 3 de 80°85 à 87°85.	4	Porto rouge léger	—	—
Fraction 4 de 87°85 à 95°...	5	Porto rouge	—	Pté cristallin blanc
Fraction 5 au-dessus de 95°.	76	—	—	—
Échantillon n° 5.....	1.030			
Fraction 1 de 78°15 à 78°85.	708	Néant	Néant	Pté cristallin blanc
Fraction 2 de 78°85 à 80°...	218	—	—	—
Fraction 3 de 80° à 82°....	43	—	—	Néant
Fraction 4 de 82° à 88°....	152	—	—	—
Fraction 5 de 88° à 95°....	12	Porto rouge léger	—	—
Fraction 6 au-dessus de 95°.	137	Néant	—	—
Échantillon n° 6.....	234			
Fraction 1 de 78°15 à 79°...	142	Néant	Néant	Léger trouble
Fraction 2 de 79° à 87°....	10	Porto rouge	—	Trouble
Fraction 3 au-dessus de 87°.	35	Néant	—	Léger trouble

A titre comparatif, ont été examinés de la même manière des mélanges artificiellement préparés d'alcools :

1° Un mélange sans alcool isopropylique Ms constitué par :  
100 cm<sup>3</sup> alcool éthylique à 95°, 100 cm<sup>3</sup> alcool propylique rectifié, 100 cm<sup>3</sup> alcool isobutylique, 100 cm<sup>3</sup> alcool butylique secondaire, 100 cm<sup>3</sup> alcool isoamylique;

2° Un mélange avec alcool isopropylique Ma constitué par :  
100 cm<sup>3</sup> alcool éthylique à 95°, 5 cm<sup>3</sup> alcool isopropylique, 95 cm<sup>3</sup> alcool propylique, 100 cm<sup>3</sup> alcool isobutylique, 100 cm<sup>3</sup> alcool butylique secondaire, 100 cm<sup>3</sup> alcool isoamylique.

Ces mélanges, étudiés de la même façon, ont donné les résultats consignés dans le tableau suivant.

La réaction de Legal, après oxydation, nous donne donc la coloration porto rouge de la méthyléthylcétone dans la plupart des huiles et des fractions, mais c'est seulement dans la fraction de 78° à 80°3 de *Ma* que nous percevons la teinte *violacée* de l'acétone. Même observation en ce qui concerne la réaction de Denigès : le précipité blanc cristallisé se formant après une demi-heure est constaté dans les fractions ayant donné la réaction de coloration et seulement dans le cas de la fraction 78°-80°3 de *Ma* nous avons perçu un trouble immédiat.

Ces réactions laissent donc prévoir la présence de l'alcool butylique secondaire et non celle de l'alcool isopropylique.

Désignation de l'huile essentielle et de la fraction	Volume en cm <sup>3</sup>	Réaction de Legal après oxydation	Réaction de Denigès	
			immédiate	après 1/2 heure
Ms (sans alcool isopropylique).	500			
Fraction 1 de 78° à 80° 3....	13	Porto rouge	Néant	Pté cristallin blanc
Fraction 2 de 80° 3 à 82°....	19,5	—	—	—
Fraction 3 de 82° à 88°....	93,5	—	—	—
Fraction 4 de 88° à 95°....	84	—	—	—
Fraction 5 > 95°.....	290	—	—	—
Ma (avec alcool isopropylique).	500			
Fraction 1 de 78° à 80° 3....	15	Porto violacé	léger précipité	Pté cristallin blanc
Fraction 2 de 80° 3 à 82°....	37,5	Porto rouge	Néant	—
Fraction 3 de 82° à 88°....	69,5	—	—	—
Fraction 4 de 88° à 95°....	48	—	—	—
Fraction 5 > 95°.....	330	Porto pâle	—	—

Les huiles essentielles nos 3, 4, 5, 6 présentent moins d'intérêt que les huiles 1 et 2 qui donnent, dans toutes les fractions, la réaction porto rouge. Nous n'avons étudié plus spécialement que l'huile essentielle n° 1 présentant des caractères plus marqués.

Nous avons donc repris la fraction 82°-88° de cette huile — n° 1 — et l'avons soumise, après nouvelle déshydratation prolongée sur sulfate de cuivre anhydre, à une nouvelle distillation fractionnée. Ces fractions ont de nouveau été examinées comme précédemment.

Désignation de la sous-fraction de la fraction 3 82°-88°	Volume en cm <sup>3</sup>	Réaction de Legal après oxydation	Réaction de Denigès	
			immédiate	après 1/2 heure
S.-fraction 1 de 80° 8 à 82°...	17	Porto rouge	Néant	
S.-fraction 2 de 82° à 82° 3...	5	—	—	Léger Pté blanc
S.-fraction 3 de 82° 3 à 83° 5...	17	—	—	—
S.-fraction 4 de 83° 5 à 84°...	5	—	—	—
S.-fraction 5 de 84° à 85° 6...	7	—	—	—
S.-fraction 6 de 85° 6 à 90° 8...	15	—	—	—
S.-fraction 7 > 90° 8.....	20	—	—	—
Type à 5 0/0 d'alcool isopropylique.....		Rouge violet	Pté jaune crist.	Pté jaune crist.

Ainsi, il ne nous a pas été possible de concentrer dans une fraction déterminée l'alcool butylique secondaire.

Afin de conclure d'une façon définitive à la présence de cet alcool, nous avons donc procédé à une séparation après ioduration. Les fractions iodurées ont été ainsi séparées en sous-fractions provenant d'une distillation fractionnée des iodures.

Nous avons ioduré de la même façon les fractions 1 et 3 du Ma et la fraction 3 du Ms et avons fait subir aux iodures d'alcoyle ainsi obtenus une distillation fractionnée.

Les iodures d'alcoyle ainsi séparés ont été examinés tant au point de vue de leur teneur en iode que de leur indice d'oxydation sulfochromique, en vue de caractériser les iodures d'isopropyle et de butyle secondaire. A la suite de travaux de laboratoire antérieurs, l'indice d'oxydation sulfochromique d'un alcool a été défini comme étant la quantité d'oxygène exprimée en grammes que peut libérer 100 g de cet alcool dans des conditions expérimentales bien déterminées et pour un temps déterminé. Les résultats de ces essais sont consignés dans le tableau suivant :

Désignation de la fraction des iodures	Iode 0/0	Indice d'oxydation après 18 h.	Réaction de Legal sur le distillat après oxydation sulfochromique de 18 heures
S.-fraction 2-3-4 en mélange de la fraction 3 de l'échantillon n° 1.....	78,352	10,33	Porto pâle
qui, après distillation fractionnée, donne les fractions suivantes :			
(1) de 73° 8 à 77° 8.....	80,864	18,66	Pas de réaction
(2) de 77° 8 à 90° 3.....	79,634	17,88	—
(3) de 90° 3 à 111° 3.....	75,154	15,50	Porto pâle
(4) au-dessus de 111,3.....	71,062	11,50	Porto rouge méthéthylcétone
S.-fraction 5-6 en mélange de la fraction 3 de l'échantillon n° 1.....	75,908	11,56	Porto pâle plus prononcé que 2-3-4.

qui, après distillation fractionnée, donne les fractions suivantes :

(1) de 72°5 à 77°3.....		17,21	Pas de réaction
		17,12	
(2) de 77°3 à 89°3.....	80,107	16,41	—
		16,58	
(3) de 89°3 à 109°3.....	76,038	16,29	Porto pâle
		16,11	
(4) de 109°3 à 116°8.....	70,967	12,25	Porto rouge méthyléthylcétone
(5) de 116°8.....	70,263	9,47	—
Fraction 1 Ma.....		17,44	Légèrement violacé-acétone
Fraction 3 Ma.....	80,003	15,55	Porto pâle
Fraction 3 Ms.....	76,710	15,92	—

Les iodures des fractions 1 Ma, 3 Ma et 3 Ms ont fait l'objet de distillations fractionnées comme les iodures des sous-fractions de l'huile essentielle n° 1. Ce sont les sous-fractions de queue qui ont été les plus intéressantes : celle au-dessus de 85° pour la fraction 1 Ma qui a permis de caractériser la présence d'acétone par la réaction de Legal, dans le distillat après oxydation sulfochromique, donc de mettre en évidence la présence de l'alcool isopropylique et celles au-dessus de 109°3 pour la fraction 3 Ma et au-dessus de 111°3 pour la fraction 3 Ms, qui ont donné des résultats entièrement comparables avec les fractions de queue des iodures de la fraction 3 de l'huile essentielle n° 1. La caractérisation de la méthyléthylcétone a été effectuée par la réaction de Legal après oxydation sulfochromique et séparation des quelques premiers dixièmes de centimètre cube passant à la distillation.

Enfin, et pour plus de certitude, une étude de l'indice d'oxydation sulfochromique en fonction du temps a été faite sur les iodures de la fraction passant au-dessus de 116°8 qui s'avérait la plus voisine de l'iodeure de butyle secondaire.

Nous voyons, par le tableau ci-après, que la concordance entre la vitesse d'oxydation de la combinaison alcoolique obtenue à partir de l'iodeure à caractériser et celle de la combinaison obtenue en partant de l'iodeure de butyle secondaire est presque parfaite et qu'il ne saurait être question d'iodeure d'isopropyle.

Variation en fonction du temps de l'indice d'oxydation des iodures d'isopropyle et de butyle secondaire et de la fraction d'iodures de l'huile essentielle de vin n° 1.

Durée de contact...	1/2 h.	1 h.	2 h.	3 h.	5 h.	7 h.	16 h.	20 h.	24 h.
Iodeure d'isopropyle.	8,28	8,50	8,84	9,07	9,12	9,30	9,32	9,46	9,63
Iodeure de butyle secondaire.....	5,73	6,41	6,72	7,14	8,08	8,60	10,55	11,72	11,98
Fraction d'iodures d'huile de vin...	5,65	—	6,37	—	7,75	8,29	10,30	11,37	11,79

L'indice de réfraction a pu être déterminé :  $n_D^{13^\circ} = 1,50388$  essentiellement voisin des chiffres donnés par Beilstein  $n_D^{13^\circ} : 1,5036$  et  $n_D^{20^\circ} : 1,49597$ .

La densité  $D_{4^\circ}^{19} = 1,603$  au lieu de  $D_{4^\circ}^{20} = 1,605$  (Beilstein) et le point d'ébullition concordent par ailleurs suffisamment si l'on considère que ces mesures n'ont pu être faites que sur une quantité de produit de l'ordre de grandeur du  $cm^3$ .

Par ailleurs nous savons que cette fraction d'iodeure et celles voisines qui donnent des réactions similaires, proviennent de fractions d'alcools distillant entre 82°-86° et nous avons pu vérifier que des mélanges d'alcool éthylique et d'alcool butylique secondaire donnent à cette température, des fractions ayant une teneur appréciable en alcool butylique secondaire.

Nous n'avons donc pu isoler, ni même caractériser, l'alcool isopropylique dans les fractions distillant entre 82° et 86° des diverses huiles essentielles de vin étudiées et, d'autre part, nous n'avons découvert aucun indice nous permettant de soupçonner sa présence dans des fractions passant entre 80° et 82° où il nous paraît devoir être plus rationnellement recherché la température de distillation des mélanges ternaires alcool éthylique-alcool isopropylique-eau, à faible teneur en eau, oscillant entre les températures de distillation des azéotropes alcool éthylique-eau et alcool isopropylique-eau, c'est-à-dire pratiquement entre 78°5 et 81°5. Par contre, dans ces mêmes fractions passant au voisinage du point d'ébullition de l'alcool isopropylique, il nous a été possible d'isoler et de caractériser l'alcool butylique secondaire dont les réactions sont essentiellement voisines de l'alcool isopropylique.

Dans ces conditions il n'apparaît pas que l'alcool isopropylique soit un constituant naturel des alcools de vins et par voie de conséquence, le choix de cet alcool comme test de dénaturation ne saurait être contesté.

Il importe essentiellement de ne pas confondre l'alcool isopropylique avec son homologue supérieur, l'alcool butylique secondaire, qui paraît exister normalement dans les huiles essentielles d'alcools de vin.

N° 104. — « Le diphtaloyl-6.7.6'7' isooxindigo, ses dérivés, son isomérisation » (I); [par Ch. MARSCHALK (27.3.42).

Dans une communication récente, P. Chovin (3) décrit la synthèse d'une substance jaune qu'il considère comme isooxindigo (IV). Elle résulte de la lactonisation d'un acide (V) obtenu lui-même sous forme de sel alcalin par hydrolyse du (VI) produit orangé auquel cet auteur attribue la constitution d'une dibenzo-naphtyrone.

Nous avons nous-mêmes signalé dès 1936 (1) la synthèse d'un chromogène rouge-orangé, susceptible de transformations analogues, par l'action d'un excès de chlorure de thionyle en solution nitrobenzénique sur l'acide oxy-1-antraquinonyl-acétique-2 ou sur sa lactone la phtaloyl-6.7-coumaranone-2.

Contrairement à Chovin, c'est à l'isomère rouge-orangé que nous avons attribué la constitution d'un diphtaloyl-6.7.6'7' isooxindigo, alors que la structure d'une diphtaloyldibenzo-3.4.7.8-naphtyrone reviendrait à son isomère jaune (2).

L'importance de ce problème de constitution qui est étroitement lié à celui des colorants de Pechmann (4) nous incite à publier les résultats de nos recherches.

En résumé, certaines de nos synthèses de la substance orangé-rouge que nous considérons comme diphtaloyl-iso-oxindigo (1) à partir de la phtaloyl-6.7-coumaranone-2 par l'action d'oxydants tels que le chlorure ferrique ou l'acide chromique en milieu acétique glacial, correspondent en principe à la synthèse de l'isomère rouge de Pechmann par la méthode de Kugel, soit l'oxydation de la  $\gamma$ -phényl- $\Delta$ - $\beta$ -crotolactone par le chlorure ferrique en milieu alcoolique (5). Les constitutions que nous avons admises sont analogues à celles qu'avaient envisagées Kugel (5), puis Thiele et Sulzberger (9) ainsi que Bogert et Ritter (6), et qui ont été inversées plus tard par Dufraisse et Chovin (7) pour des raisons que nous n'avons pas l'intention de discuter en détail. Il ne nous appartient pas de trancher ce problème de constitution d'une façon définitive, nous reconnaissons que la nature labile de la fonction lactonique laisse planer quelque incertitude sur toute conclusion qui est uniquement basée sur des arguments d'ordre chimique, mais le même reproche peut être adressé aux déductions théoriques fondées sur les rapports entre la constitution et la couleur.

Nous ne retenons pour l'instant qu'un seul point de l'argumentation des auteurs précités: l'attribution de la constitution naphtyrone aux isomères rouges oblige d'admettre la condensation des acides libres et, dans le cas de l'emploi des lactones, une ouverture du cycle lactonique nécessairement antérieur à la condensation des deux molécules (voir la thèse de Chovin, p. 90).

Les résultats de nos propres recherches s'opposent à cette hypothèse et permettent, au contraire, d'établir un parallélisme étroit entre nos synthèses de l'isomère rouge-orangé et celles des indigoïdes.

#### *Synthèses de l'isomère rouge-orangé.*

L'isomère rouge-orangé auquel nous attribuons la constitution d'un diphtaloyl-isooxindigo a été préparé par les voies suivantes:

Observation fondamentale:

1) Action d'un excès (2 mol.) de chlorure de thionyle sur l'acide oxy-1-antraquinone-acétique-2 en milieu nitrobenzénique à 100°.

Le nitrobenzène n'est pas indispensable à la réaction, elle marche également en milieu xylénique.

C'est le chlorure de thionyle qui transforme l'acide en chlorure d'acide, puis en lactone; la formation de celle-ci peut être mise en évidence. Elle est ensuite transformée en isoindigoïde par une deuxième mol. de  $\text{SOCl}_2$ . On obtient, en effet, la même substance selon:

2) Par l'action du chlorure de thionyle sur la phtaloyl-6.7-coumaranone-2, soit en milieu nitrobenzénique ou xylénique.

3) Le chlorure de thionyle peut être remplacé par le chlorure de soufre, la réaction est même plus rapide dans ce cas.

4) La phtaloyl-6.7-coumaranone-2 est transformée en I par l'action du chlorure ferrique anhydre en milieu acétique bouillant; solvant qui ne modifie pas la lactone.

L'acide oxy-1-antraquinonyl-acétique-2 n'est pas transformé en colorant dans ces conditions, mais il suffit d'ajouter à ce milieu de l'anhydride acétique comme agent de cyclisation pour obtenir le même résultat qu'avec la lactone.

5) Le chlorure ferrique peut être remplacé par l'acide chromique.

6) Le chlorure de soufre qui transforme rapidement la lactone en isomère rouge-orangé lorsqu'on soumet sa solution xylénique à ce réactif, reste sans action analogue sur l'acide libre.

7) Le chlorure de thionyle aussi bien que le chlorure de soufre transforment les oxy-thionaphtènes en solution nitrobenzénique ou xylénique en colorants thioindigoïdes correspondants.

Ces dernières réactions ont déjà été observées (voir Martinet : Les Indigoïdes, p. 150 et p. 147). Martinet attribue l'action du chlorure de thionyle à son pouvoir chlorurant en faisant remarquer que les dérivés monohalogénés en 2 de l'oxythionaphène peuvent être convertis par perte d'hydracides halogénés en thioindigo.

Cette interprétation se trouve en accord avec un autre mode de formation de notre isomère rouge-orangé.

8) Par l'action du brome en milieu nitrobenzénique sur la lactone.

Il ressort de l'ensemble de ces faits que c'est bien la lactone et non l'acide libre qui donne naissance à notre substance rouge-orangé, que cette transformation est due à la réactivité du groupe  $\text{CH}_2$  que nous avons mis en évidence dans la note précédente, et qu'elle est le résultat d'une oxydation, plus exactement d'une déshydrogénation analogue à celle des oxythionaphènes en thioindigoïdes ou de certains oxindoles en isoindigoïdes (8).

Notre conception est confirmée par une synthèse typiquement indigoïde qui conduit exclusivement à notre isomère rouge-orangé, soit la condensation de la phtaloyl-coumaranone-2 avec son *p*-diméthylamino-anile-3 en milieu acétique ou d'anhydride acétique sans autre agent de condensation (X).

La couleur de notre chromogène ne fait nullement obstacle à cette conception. Le produit de condensation entre la phtaloyl-6.7-coumaranone-2 et l'acénaphthène-quinone (VII) chromogène de constitution analogue mais certainement indigoïde (sa nature monolactonique excluant toute isomérisation) est fortement coloré en rouge-orangé, ainsi que le bis-acénaphthène-indigo symétrique lui-même. Nous notons, par ailleurs, que l'antraflavone (VIII) est déjà un colorant jaune.

La conception de Dufraisse et Chovin, suivant laquelle la constitution isoindigoïde reviendrait à notre isomère jaune, ne concorde pas avec ces faits.

#### *Transformation de l'isomère rouge-orangé en isomère jaune (III).*

Cette transformation peut être réalisée directement par l'acide sulfurique concentré vers 100° ou indirectement par recyclisation de l'acide II qui est obtenu lui-même par hydrolyse alcaline aqueuse de I.

Cette dernière cyclisation peut être réalisée facilement par l'acide sulfurique concentré. Elle est réversible, les alcalis aqueux régénérant l'acide primitif.

Dans aucun cas, nous n'avons observé la formation de l'isomère orangé-rouge seul à partir de l'acide II. Nous avons, par contre, constaté la formation d'un produit orangé-jaune sous l'action cyclisante de l'anhydride acétique ou du chlorure de thionyle en milieu nitrobenzénique. Ce produit se modifie très peu par recristallisation répétée, mais il vire peu à peu vers le jaune. Sa nuance intermédiaire entre les deux isomères, sa transformation en isomère jaune par l'action de l'acide sulfurique concentré vers 90° et l'analogie avec des faits observés dans la série des colorants de Pechmann, nous ont amenés à considérer cette substance comme un mélange des deux isomères rouge et jaune. L'étude spectrographique qu'en a bien voulu faire M. Mougeot a entièrement confirmé cette supposition. Il est donc probable que l'acide de la scission alcaline des deux isomères soit un mélange d'acides mono et bibasiques (II) et (IX) par analogie aux produits de scission correspondants des colorants de Pechmann, acides, dont la constitution a été éclaircie par Chovin et Dufraisse.

Nous n'avons pas poussé plus loin l'examen de ce parallélisme.

Les transformations énumérées prouvent que c'est l'isomère jaune le plus stable, et que sa formation nécessite une hydrolyse intermédiaire de l'isomère rouge-orangé.

Le nombre des individus chimiques bien définis se limite aux deux isomères rouge-orangé et jaune comme pour les colorants de Pechmann.

Nos recherches ont démontré que les différentes synthèses du diphtaloyl-isooxindigo peuvent être assimilées aux méthodes classiques d'oxydation et de condensation qui conduisent des substances du type (XII) aux indigoïdes (XIII) correspondants :

On peut en dire autant de la synthèse de Kugel pour l'isomère rouge de Pechmann et, si l'on admet la formation intermédiaire de lactones ou cours des synthèses récentes de Chovin (condensation de l'acide *o*-hydroxyphénylacétique avec l'acide *o*-hydroxy-phénylglyoxylique), celles-ci peuvent être rangées dans la même catégorie.

Nous maintenons donc la constitution isooxindigoïde pour notre isomère rouge-orangé et attribuons la structure naphtryone à son isomère jaune.

Cette conception permet de considérer le premier de même que les colorants de Pechmann rouges et leurs analogues préparés par Chovin, comme dérivés du bis (furan 3) indigo (XI).

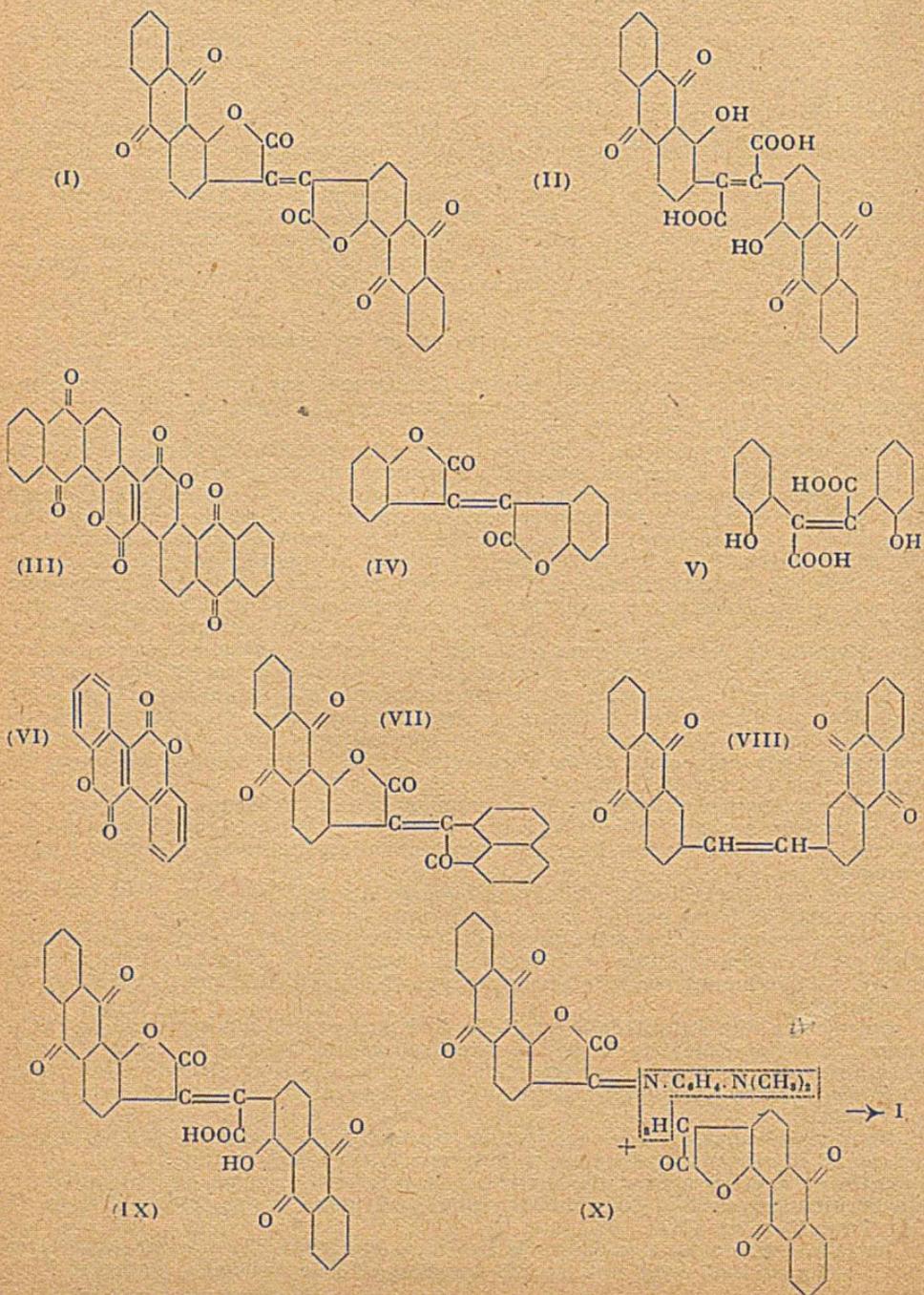
Par analogie, on peut envisager la synthèse de chromogènes nouveaux dérivés des bis (furan) indigo-2.2' et 2.3' ainsi que celle de leurs isologues azotés, sulfurés et mixtes.

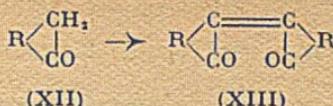
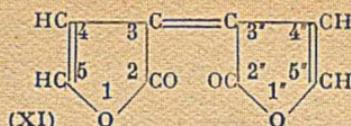
Certains d'entre eux, le bis (5-phényl-2-thiophène) indigo, le bis (5-phényl-2-pyrol) indigo et quelques autres ont déjà été synthétisés par les méthodes typiques de la série des indigoides (II).

Les substances mères elles-mêmes dont la synthèse avait déjà été envisagée par Friedländer ne semblent pas encore avoir été décrites.

Nous tenons à exprimer à cet endroit nos vifs remerciements à M. P. Chovin qui a bien voulu déterminer les points de fusion immédiats très élevés mentionnés dans nos deux mémoires par la méthode au Bloc d'Or qu'il a élaboré en collaboration avec Ch. Dufraisse (10).

Notre collègue, M. Mougeot, a bien voulu se charger de l'étude spectrographique de nos substances; nous lui adressons nos meilleurs remerciements.





(1) C. MARSCHALK, F. KOENIG, N. OUBOUSOFF, *Bull.*, 5<sup>e</sup> série, 1936, 3, 1567. — (2) C. MARSCHALK, *Annuaire des Anciens Elèves E. C. M.*, 1938, 113. — (3) P. CHOVIN, Procès-verbal. Séance du 13 juin 1941, *Bull.*, 8, 645. — (4) P. CHOVIN, Thèse 1938. Bibliographie de la question, p. 109. *Ann. de chimie*, 2<sup>e</sup> série, 1938, 9, 447. — Comptes-rendus, 1938, 207, 1418; 1938, 208, 1228; 1939, 209, 169; 1940, 211, 474; 1941, 212, 549. — (5) M. KUGEL, *Ann.*, 1898, 299, 50. — (6) M. T. BOGERT, J. J. RITTER, *Proc. National Acad. Sc. Washington*, 1924, 10, 863. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1924, 46, 2871. — (7) Ch. DUFRASSE et P. CHOVIN, *Bull.*, 5<sup>e</sup> série, 1934, 1, 790. — (8) STOLLE, *Journ. Prakt. Chem.*, 105, 337; D. R. P. 335763. — (9) THIELE, SULZBERGER, *Ann.*, 1901, 319, 196, 206, 207. — KUGEL, *Ann.*, 1898, 299, 54. — Voir également Fridlander *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 41, 774. — (10) C. DUFRASSE, P. CHOVIN, *Bull.* 5<sup>e</sup> série, 1934, 1, 778. — (11) MADELUNG, OBERMANN, *Ber.*, 1930, 63, 2870. — FRIEDLANDER, KIELBASINSKI, 1912, 45, 3389. — KNORR, *Ann.*, 1886, 238, 171.

## PARTIE EXPERIMENTALE

### DIPH TALOYL-6.7.6'.7'-ISO-OXINDIGO (I).

a) *En une seule phase à partir de l'acide oxy-1-antraquinonyl-acétique-2.*

Une suspension de 8 g d'acide oxy-1-antraquinonyl-acétique-2 dans 80 cm<sup>3</sup> de nitrobenzène et 8 g de chlorure de thionyle est chauffée à 100° durant 4-5 heures jusqu'à cessation du dégagement d'acide chlorhydrique. L'acide entre d'abord en solution, puis on observe la formation de petits cristaux rouge-orangé qui sont filtrés chauds, lavés au nitrobenzène puis à l'alcool. Rendement : 6,7 g de cristaux rouge-orangé qui sont recristallisés de 250 p. de nitrobenzène en présence d'un peu de noir animal.

Il forme des rhomboèdres rouge orangé insolubles dans la plupart des solvants habituels, il est soluble dans le nitrobenzène, le trichlorobenzène à chaud en donnant une coloration orangé-rouge.

Son point de fusion immédiat sur Bloc d'Or est de 448°.

Sa solution dans l'acide sulfurique concentré à froid est rouge; à chaud, la couleur de la solution vire à l'orangé, ce changement correspond à l'isomérisation de la substance primitive.

Par dissolution dans le monohydrate à froid et réprécipitation sur glace, le produit initial peut être obtenu à l'état de fine division sous forme d'une suspension orangée.

Le produit cristallisé se dissout à chaud dans la soude ou la potasse aqueuse à 10/0, le produit finement divisé par réprécipitation entre déjà en solution à froid en donnant des solutions rouge-violacé.

Cette dissolution est due à l'ouverture des cycles lactoniques avec formation du sel de l'acide-2.3-di-(oxy-1-antraquinonyl-2)-fumérique (II) et probablement de l'acide monobasique IX (voir Hydrolyse alcaline).

Dans la préparation du diphtaloyl-6.7.6'.7'-iso-oxindigo, le nitrobenzène peut être remplacé par le xylène, la transformation semble être plus lente dans ce milieu.

C <sub>22</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	Calculé C 73,28.	H 2,29.
	Trouvé C 73,42; 73,43.	H 2,56; 2,90.

b) *En deux phases à partir de l'acide oxy-1-antraquinonyl-acétique-2.*

Cet essai a le but de démontrer la formation intermédiaire de la phthaloyl-coumarone-2 au cours de la réaction précédemment décrite.

2,8 g (1/100 mol.) d'acide oxy-1-antraquinonyl-acétique-2, 1,2 g (1/100 mol.) de chlorure de thionyle, 40 cm<sup>3</sup> de nitrobenzène sont chauffés progressivement au bain-marie jusqu'à cessation du dégagement d'acide chlorhydrique. Une prise observée au microscope ne contient que quelques rares cristaux orangés, les autres sont soit jaunes ou presque incolores. Une autre prise d'essai filtrée après refroidissement est presque entièrement soluble dans l'acide acétique glacial; elle en cristallise en petites aiguilles très faiblement jaunâtres de phthaloyl-6.7-coumarone-2. F. immédiat sur Bloc d'Or : 308°. Solution alcaline bleue à froid virant au rouge-violacé à chaud.

A la partie principale de l'essai initial, on ajoute alors une solution de chlorure de thionyle dans du nitrobenzène correspondant à 1,2 g = 1/100 mol. de SOCl<sub>2</sub>. On rechauffe au bain-marie; il se produit un nouveau dégagement d'acide chlo-

rhydrique et le di-phthaloyl-iso-oxindigo orangé se dépose à l'état cristallin durant l'opération.

On traite comme sous a) ,le produit obtenu a toutes les caractéristiques de I.

c) *Par déshydrogénation de la phthaloyl-6.7-coumaranone-2.*

1° *A l'aide de chlorure de thionyle.* — Un mélange de 0,5 g de lactone, 0,3 g de chlorure de thionyle, 20 cm<sup>3</sup> de nitrobenzène est chauffé au bain-marie pendant 8 heures environ. Les cristaux orangés 0,36 g sont identiques aux produits précédents.

On peut également opérer en milieu xylénique : une solution de 0,5 g de chlorure de thionyle dans 10 cm<sup>3</sup> de xylène est versée dans une solution bouillante de 0,5 g de lactone dans 70 cm<sup>3</sup> de xylène. La formation de petits cristaux orangés commence très rapidement. On chauffe à reflux pendant 1 heure environ; le dégagement d'acide chlorhydrique étant terminé, on filtre le diphtaloyl-6.7.6'.7'-isooxindigo. Rendement : 0,43 g;

2° *Par le chlorure de soufre.* — Une solution de 0,2 g de chlorure de soufre dans 5 cm<sup>3</sup> de nitrobenzène est introduite rapidement dans une solution de 0,5 g de lactone dans 10 cm<sup>3</sup> de nitrobenzène à 130°. Les cristaux rouge-orangé se forment rapidement, ils sont isolés après 20 minutes de chauffage à 130°. Après recristallisation du nitrobenzène, ils ont le point de fusion du diphtaloyl-isooxindigo 447° et sont exempts de soufre et de chlore. Rendement : 0,37 g.

Le nitrobenzène peut être remplacé par le xylène ou le trichlorobenzène.

Pour mettre en évidence l'importance de la lactonisation, on fait deux essais parallèles dans le xylène bouillant, l'un avec la lactone, l'autre avec l'acide libre; dans le premier, l'addition de chlorure de soufre produit rapidement un précipité cristallin de diphtaloyl-isooxindigo alors que dans le deuxième, il ne se forme aucun précipité;

3° *Par le chlorure ferrique.* — A une solution bouillante de 0,26 g de phthaloyl-6.7-coumaranone-2, dans 30 cm<sup>3</sup> d'acide acétique glacial, on ajoute une solution de 0,7 g de chlorure ferrique sublimé dans 20 cm<sup>3</sup> d'acide acétique.

Lorsqu'on opère de la même manière sur une solution d'acide oxy-1-antraquinonyl-acétique-2 il ne se forme aucun précipité, mais il suffit d'ajouter à la solution primitive quelques centicubes d'anhydride acétique pour provoquer la transformation dès l'introduction de la solution de chlorure ferrique. F. = 447°;

C <sub>22</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	Calculé	C 73,28.	H 2,29.
	Trouvé	C 73,51; 73,33.	H 2,88; 2,72.

4° *Par l'acide chromique.* — Si dans l'essai précédent on remplace le chlorure ferrique par 0,1 g d'acide chromique, on obtient le même résultat. F. = 450°;

5° *Par le brome.* — A une solution bouillante de 0,26 g de lactone dans 30 cm<sup>3</sup> de nitrobenzène, on ajoute une solution de 0,16 g de brome dans 10 cm<sup>3</sup> de nitrobenzène. La formation du colorant se produit avec dégagement d'acide bromhydrique. Après recristallisation du nitrobenzène, il est exempt de brome.

d) *Par condensation du phthaloyl-6.7-coumarane-dione-2.3.p-diméthylaminoanile-3 avec la phthaloyl-6.7-coumaranone-2.*

0,2 g d'anile sont dissous dans 100 cm<sup>3</sup> d'anhydride acétique bouillant. A cette solution violet-bleu on en ajoute une autre de 0,2 g de phthaloyl-6.7-coumaranone-2 dans 20 cm<sup>3</sup> d'anhydride acétique. On chauffe à reflux jusqu'à ce que la couleur violette de la solution ait complètement viré au brun-orangé, puis on filtre bouillant, isole le précipité orangé et le recristallise du nitrobenzène.

Cristaux rouge-orangé présentant toutes les propriétés du diphtaloyl-6.7.6'.7'-isooxindigo. Il ne contient pas d'isomère jaune. F. immédiat sur Bloc d'Or 448°.

DIPH TALOYL-BZ 4.5.4'.5' DIBENZO-3.4.7.8-NAPHTYRONE (III).

a) *Isomérisation de I dans l'acide sulfurique concentré.*

2 g de diphtaloyl-6.7.6'.7'-isooxindigo sont introduits dans 200 g d'acide sulfurique concentré. On chauffe la solution rouge au bain-marie jusqu'à ce que les prises d'essai dans l'acide sulfurique concentré ne jaunissent plus davantage.

On verse sur glace et isole le précipité jaune verdâtre insoluble dans une solution de bicarbonate de sodium à froid.

On le cristallise d'environ 600 p. de nitrobenzène bouillant. Point de fusion immédiat sur Bloc d'Or: 491°.

Cristaux jaunes donnant une solution sulfurique jaune; cette dernière versée sur glace donne un précipité jaune-verdâtre, insoluble dans le bicarbonate à froid,

mais facilement soluble dans la lessive de soude diluée en donnant la solution rouge violacée du sel sodique de l'acide II.

Si pour l'hydrolyse sulfurique, on utilise un acide à environ 80 0/0 seulement, le produit de la réaction cristallise de sa solution sulfurique en aiguilles jaunes qui peuvent être filtrées sur verre fritté, lavées à l'eau et séchées.

Le produit ainsi obtenu est pur et a le même point de fusion que le précédent. F.: 491°.

$C_{11}H_{11}O_2$  Calculé C 73,28. H 2,29  
 Trouvé C 73,15; 72,97. H 2,77; 2,88.

L'isomère jaune est encore bien moins soluble dans les solvants organiques que le rouge, même dans le nitrobenzène ou le trichlorobenzène, il n'est pratiquement pas soluble à froid, fait très gênant pour son examen spectrographique.

b) *Cyclisation par l'acide sulfurique de l'acide provenant de l'hydrolyse alcaline de I ou III.*

L'acide provenant de l'hydrolyse alcaline des deux isomères rouge-orangé et jaune est probablement un mélange d'acides monobasiques et bibasiques II et IX. En solution sulfurique, concentrée à chaud, l'acide monobasique subirait les mêmes transformations que l'isomère rouge; on doit supposer que les cycles lactoniques sont d'abord ouverts par hydrolyse, puis refermés avec isomérisation en III.

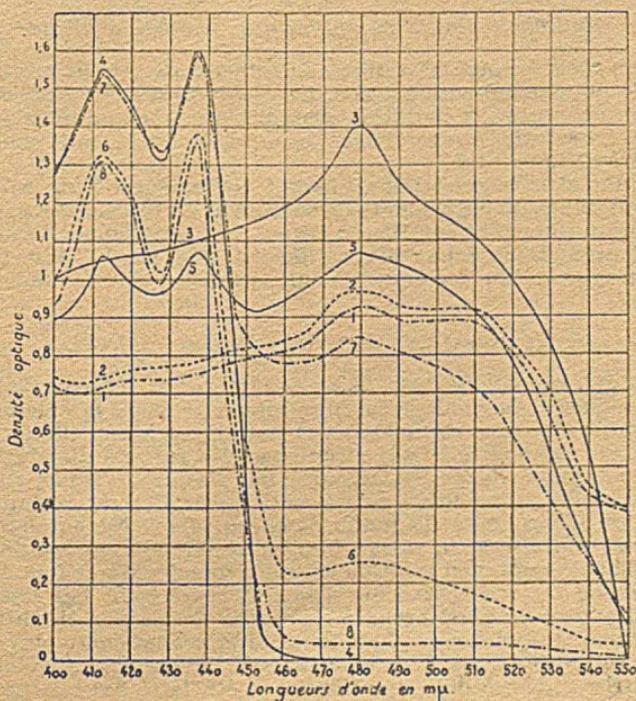
Le mode opératoire est le même que pour a), la transformation est rapide et se reconnaît à l'insolubilité dans l'eau bicarbonatée d'une prise d'essai coulée sur glace, filtrée et lavée à neutralité.

La substance obtenue a les mêmes propriétés que celle préparée suivant a).

c) *Par traitement sulfurique de la substance orangé-jaune.*

L'examen spectrographique de cette substance ayant démontré qu'elle n'est qu'un mélange des deux isomères rouge-orangé et jaune, ce mode de formation est en principe identique au premier.

La coloration orangée vire assez rapidement au jaune et le produit obtenu, identique à III, ne montre plus la bande d'absorption typique de I qui se trouve encore dans le produit initial, mais uniquement celles de III (voir les courbes d'absorption nos 5, 6 et 8).



1) *Essais concernant la nature du corps orangé-jaune.* — Nous avons observé la formation de cette substance chaque fois que nous traitons les produits issus d'une hydrolyse alcaline de l'une ou l'autre des lactones décrites par l'anhydride acétique à reflux pendant quelques minutes ou par le même poids de  $\text{SOCl}_2$  en milieu nitrobenzénique vers  $100^\circ\text{--}120^\circ$ . Cette réaction est réversible, par hydrolyse alcaline, on régénère l'acide initial.

Des essais de cristallisation successifs du nitrobenzène modifient peu à peu la couleur de la substance en ce sens qu'elle vire de plus en plus vers le jaune.

On contrôle cet effet en versant les solutions sulfuriques sur glace.

$\text{C}_{22}\text{H}_{11}\text{O}_8$	Calculé	C 73,28	H 2,29
	Trouvé	C 73,29; 73,18.	H 2,82; 2,79

Les solutions orangé-rouge de la substance initiale dans l'acide sulfurique concentré, couleur intermédiaire entre celles des deux lactones isomères, virent rapidement à l'orangé jaune au bain-marie; le produit qui précipite de cette solution par dilution sur glace a toutes les propriétés de l'isomère jaune III. Ce fait s'explique par la transformation de l'isomère rouge orange contenu dans le mélange initial en isomère jaune.

Dans la courbe d'absorption de la substance orangé jaune n<sup>os</sup> 5 et 6, on retrouve les bandes caractéristiques des deux lactones isomères pures n<sup>o</sup> 3 et n<sup>o</sup> 4. Un mélange synthétique des deux montre les mêmes maxima n<sup>o</sup> 7.

Après chauffage de la solution sulfurique du corps orangé jaune, on obtient le spectre pur de l'isomère jaune n<sup>o</sup> 8.

2<sup>o</sup> *Concerne l'origine du mélange orangé-jaune.* — La formation du mélange orangé-jaune pourrait être due à la présence d'une impureté déjà contenue dans la lactone avant l'hydrolyse.

Ceci n'est pas le cas, car des produits d'hydrolyse des deux lactones isomères purifiés donnent le même résultat. Il en est de même pour le produit d'hydrolyse purifié sous forme de son sel sodique par salage fractionné.

Si l'on transforme ces corps orangé-jaune en isomère jaune par traitement sulfurique au bain-marie, que l'on soumet ce dernier à une nouvelle hydrolyse alcaline suivie d'une recyclisation par l'anhydride acétique, on retombe encore sur un corps orangé-jaune qui, à son tour, se transforme en isomère jaune par traitement sulfurique.

La cause de la formation du mélange orangé-jaune doit donc être attribuée à la nature de l'acide formé par hydrolyse alcaline de ces lactones.

Le problème de l'hydrolyse alcaline des deux lactones isomères exigerait une étude spéciale que nous ne sommes pas en mesure d'entreprendre.

#### a) Hydrolyse directe par la potasse aqueuse à chaud.

0,5 g d'isomère rouge-orangé cristallisé et finement broyé sont mis en suspension dans 500 cm<sup>3</sup> de potasse aqueuse à 1 0/0. La dissolution commence déjà à température ordinaire, on porte à l'ébullition pendant quelques minutes jusqu'à dissolution complète. La solution rouge violacé est aussitôt filtrée, puis acidulée à chaud par l'acide chlorhydrique dilué.

Le produit jaune et microcristallin se dissout facilement à température ordinaire dans une solution diluée de bicarbonate de sodium et en reprécipite par acidulation. Son point de fusion immédiat sur Bloc d'Or est très élevé, mais il varie suivant le mode de préparation. Deux échantillons différents fondaient à  $426^\circ$  et  $400^\circ$ , il est possible qu'il s'agisse d'un mélange d'acide mono et bibasique en proportion variable.

#### b) Hydrolyse par la potasse aqueuse à froid.

1 g de diphtaloyl. isooxindigo est mis en solution dans 200 cm<sup>3</sup> de monohydrate refroidi par l'eau glacée. On coule la solution rouge sur glace, le précipité orangé est filtré, lavé à neutralité, puis réempâté avec peu d'eau à laquelle on ajoute de la potasse à 1 0/0. On agite bien à froid et en vase clos jusqu'à dissolution complète. La solution violet rouge filtrée est acidulée par l'acide acétique, puis portée au bouillon. Le précipité jaune filtré puis lavé à neutralité est réempâté avec une solution diluée de bicarbonate de soude dans laquelle il est entièrement soluble. Cette solution est soumise à un salage fractionné par le chlorure de sodium pur. La fraction principale remise en solution est salée une deuxième fois. Le sel sodique orangé ainsi purifié est redissous dans l'eau et reprécipité par l'acide acétique. Le produit de l'hydrolyse ainsi préparé et purifié donne par ébullition prolongée en suspension dans l'anhydride acétique le mélange orangé-jaune des deux lactones isomères, par cyclisation dans l'acide sulfurique uniquement l'isomère jaune.

L'étude spectrographique déjà mentionnée a été faite avec le produit orangé-jaune préparé par cette méthode.

N° 105. — Contribution à l'étude des acides résiniques;  
par René LOMBARD (8.5.42).

La gemme qui s'écoule des conifères blessés est constituée par un mélange de terpènes et de divers acides dénommés acides résiniques. Ces acides sont instables, et subissent des transformations profondes sous l'action de la chaleur (100°) et des acides. Nous leur donnerons le nom d'acides primaires pour les distinguer de leurs produits de transformation. Il est remarquable que la plupart de ces acides conduisent sous l'action de la chaleur et des acides à l'acide abiétique (F. 172° $[\alpha]_D = -100^\circ$ ). Parmi les gemmes de pin d'Alep, et de pin maritime que j'ai étudiées, un seul acide primaire ne se transforme pas en acide abiétique, c'est l'acide dextropimarique qui existe en petite quantité dans la gemme de pin maritime; aussi peut-on souvent substituer pratiquement à l'acide abiétique les colophanes, mélanges d'acides primaires plus ou moins transformés. Cet acide abiétique, qui ne subit pas de transformation lorsqu'il est chauffé à 100° en présence de HCl subit, lorsqu'il est porté à 250°, une transformation lente, mise en évidence par la variation de son pouvoir rotatoire; dès 1890, Bishoff et Nastvogel (*Ber.*, 1890, 23, 1919), en distillant une colophane (?) obtiennent un produit dextrogyre ( $[\alpha]_D = +63^\circ$ ) qu'ils appellent anhydride isosylvique. En 1906, Klason et Kohler (*Prakt. Chem.*, 1906, 83, 337, traduction française *Mon scient.*, 1907, p. 468) obtiennent, en distillant sous vide, la résine des sapins de Stockholm, un produit dextrogyre ( $[\alpha]_D = +28^\circ$ ) d'où ils retirent un acide  $\alpha$ -colophonique dextrogyre, et un acide  $\beta$ -colophonique lévogyre. En 1917, Schulz (*Chem. zeitung*, 1917, traduction française *Mon scient.*, 1920, p. 102) retire de l'huile de résine un acide dextrogyre qu'il dénomme oléosylvique; il signale que Kelbe (*Mon scient.*, 1902, p. 356), Tschirch et Wolff (*Mon scient.*, 1908, p. 484) l'ont déjà étudié. Rouin (*B. I. P.*, 1926, p. 479) montre que la pyrogénéation à 200° de l'acide abiétique conduit à un produit dextrogyre ( $[\alpha]_D = +58^\circ$ ). Dupont et Dubourg (*B. I. P.*, 1928, p. 181) donnent à ce produit le nom d'acide pyroabiétique; ils l'obtiennent à partir de la colophane de pin d'Alep ( $[\alpha]_D = +51^\circ$ ).

Il semble donc que la pyrogénéation de l'acide abiétique et des acides voisins conduise régulièrement à l'acide pyroabiétique ( $[\alpha]_D = +50^\circ$ ); mais en 1929, Fonrobert et Greth (*B. I. P.*, 1929, p. 189) obtiennent un acide lévopyroabiétique ( $[\alpha]_D = -15^\circ$ ) et un acide dextropyroabiétique ( $[\alpha]_D = +37^\circ$ ) à partir de la colophane de pin maritime. Fanica (*B. I. P.*, 1933, p. 187) trouve à son tour des acides dextropyro ( $\alpha$ ) et lévopyro ( $\beta$ ).

Je me suis donc trouvé, au début de mon étude, en présence d'un certain nombre de produits dénommés acides pyroabiétiques. J'ai cherché à les reproduire en chauffant l'acide abiétique et les colophanes, soit seuls, soit en présence de produits variés. J'ai d'abord essayé les acides non volatils: phosphorique, benzène-sulfonique, trichloracétique, oxalique qui isomérisent les acides primaires dès la température ordinaire. J'ai essayé ensuite l'alumine, le sulfate d'aluminium, l'alun calciné, le charbon actif (noir de carboraffin) qui sont doués d'un pouvoir adsorbant notable vis-à-vis de l'acide abiétique; tous ces produits décarboxyleront abondamment les acides résiniques, rendant pénible l'extraction de l'acide pyro cristallisé, et multiplient la vitesse de la transformation par un coefficient qui ne dépasse pas 3 ou 4: celle-ci demande toujours une certaine d'heures à 250°. J'ai dû proscrire l'emploi d'une chaudière en cuivre, ce métal provoquant lui aussi une décarboxylation importante. L'acide pyroabiétique est extrait soit par cristallisation de la résine obtenue (dans l'alcool), soit, lorsque celle-ci ne cristallise pas, par une distillation fractionnée grossière, suivie d'une cristallisation de la partie distillant entre 250° et 270° sous 15 mm. J'ai été conduit, suivant le catalyseur, la température de chauffage, et surtout sa durée, à des acides dont les pouvoirs rotatoires s'échelonnent entre  $-100^\circ$  et  $+60^\circ$  (raie J); dans tous les cas, les acides qui n'ont pas atteint un pouvoir rotatoire d'au moins  $+50^\circ$  me sont apparus comme incomplètement transformés, car un nouveau traitement les faisait évoluer vers des variétés plus dextrogyres. Finalement, j'ai toujours été conduit, en prolongeant suffisamment le chauffage, à des produits dont les pouvoirs rotatoires atteignaient  $+50^\circ$  à  $+60^\circ$ , et paraissant identiques (identité des pouvoirs rotatoires, des dispersions rotatoires, des points de fusion, des diagrammes de rayons X). J'ai donc été amené à conclure que l'acide abiétique et les colophanes de pin maritime, et de pin d'Alep conduisaient au même acide pyroabiétique.

J'ai utilisé comme acide pyroabiétique type le produit obtenu en chauffant 8 jours à 230° la colophane d'Alep en présence de noir de carboraffin. J'ai dès lors pensé que les acides lévopyroabiétiques étaient des mélanges de cet acide pyroabiétique limite et d'acide abiétique non transformé. Un procédé de recherche de l'acide abiétique dans ces mélanges pyroabiétiques m'a été fourni par l'observation que l'acide abiétique, fondu avec l'anhydride maléique donne une combinaison diénique, tandis que l'acide pyroabiétique limite n'en donne pas; le produit de l'action de l'anhydride maléique sur un acide lévopyroabiétique est dissous dans la soude, et on lui ajoute une solution d'acide borique (poids égal d'acide borique et d'acide

résinique); l'acide borique précipite la partie non combinée à l'anhydride maléique; l'acide maléoabiétique est ensuite précipité par HCl et recristallisé dans l'acide acétique:

Ainsi, 110 g d'un acide lévopyroabiétique de pouvoir rotatoire  $[\alpha]_D = -33^\circ$  m'ont donné 40 g d'un acide dextropyroabiétique ( $+ 36^\circ$ ), et 78 g de combinaison maléoabiétique.

Les acides lévopyroabiétiques sont donc des mélanges d'acide pyroabiétique limite, et d'acide abiétique. Le fait que divers auteurs aient pu les considérer comme des produits définis, et les obtenir comme termes de cristallisations fractionnées m'a conduit à penser qu'il pouvait y avoir des combinaisons moléculaires entre l'acide abiétique et l'acide pyroabiétique; j'ai donc étudié systématiquement les cristaux mixtes obtenus en faisant cristalliser des mélanges en proportions variables d'acide abiétique et d'acide pyroabiétique.

J'ai constaté que ces mélanges suivent rigoureusement la loi de Biot, les pouvoirs rotatoires étant pris, soit dans l'alcool, soit dans le tétrachlorure de carbone, pour diverses longueurs d'onde, ce qui exclut la formation d'un composé en solution (cf. méthode de Darmois). D'autre part, les points de fusion des cristaux mixtes croissent régulièrement de  $172^\circ$  pour l'acide abiétique à  $186^\circ$  pour l'acide pyroabiétique, sans qu'apparaissent des maxima intermédiaires; les solubilités des cristaux mixtes dans l'alcool sont pratiquement égales (0,300 mol/litre) avec un léger maximum pour le produit constitué par 50 0/0 d'acide abiétique et 50 0/0 d'acide pyroabiétique: ceci exclut la formation de composés cristallisés. Enfin les spectres de rayons X des cristaux mixtes indiquent un passage progressif de la forme abiétique à la forme pyroabiétique; les acides lévopyroabiétiques donnent des spectres identiques à ceux des mélanges, aucun composé défini n'a pu être mis en évidence. *Les soit-disant acides lévo-pyroabiétiques sont donc de simples mélanges d'acide pyro limite et d'acide abiétique, sans composés intermédiaires définis.*

Que penser de cet acide pyroabiétique?

Divers auteurs américains qui l'ont étudié ont montré qu'il est très complexe et en ont retiré (Fleck et Palkin, *Am. chem. soc.*, 1938, p. 921 et 2621):

1° Un acide déhydroabiétique,  $[\alpha]_D = + 62^\circ$ , caractérisé par son ester méthylique cristallisé (F =  $60^\circ$ ), de formule  $C_{20}H_{32}O_2$ .

2° Un acide dihydroabiétique  $[\alpha]_D = + 108^\circ$  de formule  $C_{20}H_{32}O_2$ .

3° Divers autres acides dihydro et tétra hydroabiétiques.

Fleck et Palkin ont montré que l'acide pyroabiétique peut avantageusement être préparé, à partir de l'acide abiétique, par l'action du charbon palladié qui provoque:

1° A  $230^\circ$  une hydro-déshydrogénation de l'acide abiétique, sans départ appréciable d'hydrogène.

2° A  $270^\circ$  la même réaction, accompagnée d'une déshydrogénation pure et simple.

J'ai porté mon attention sur les acides déhydro et dihydroabiétique.

1° *Acide dihydroabiétique.* — Je l'obtiens en hydrogénant sous pression (100 kg) et à température relativement élevée ( $180^\circ$  à  $250^\circ$ ) l'acide abiétique en présence de divers catalyseurs, platine d'Adams, chromite de cuivre, et surtout charbon palladié; avec ce dernier catalyseur, j'obtiens, avec un excellent rendement, un acide dihydroabiétique, de pouvoir rotatoire  $[\alpha]_D = + 124^\circ$ . L'hydrogénation au nickel conduit à un acide tétrahydroabiétique ( $[\alpha]_D = + 20^\circ$ , F.  $150^\circ$ ) caractérisé par un point de fusion très bas par rapport aux autres acides résiniques, et sur lequel je reviendrai dans une prochaine communication.

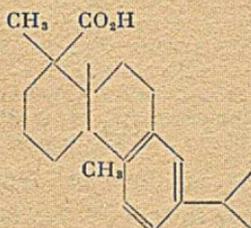
La double liaison de l'acide dihydroabiétique étant, à de nombreux points de vue très peu réactive, il y a de fortes présomptions pour qu'elle soit bitertiaire.

2° *Acide déhydroabiétique.* — J'ai pensé qu'il devait être possible de le préparer à l'état pur en utilisant des méthodes de déshydrogénation convenables, de l'acide abiétique: en particulier, j'ai essayé la déshydrogénation au soufre qui m'a donné d'excellents résultats: 1 mol (302 g) d'acide abiétique est portée à  $180^\circ$ , on lui ajoute progressivement 32 g de soufre, et on porte le tout à  $220^\circ$  jusqu'à ce que le dégagement gazeux cesse; il se dégage 20 litres d'un gaz contenant 90 0/0 de  $H_2S$ , le reste étant formé de  $CO_2, H_2, CH_3SH$ ; après plusieurs cristallisations dans l'alcool, on obtient, avec un rendement de 50 0/0 un produit identique à l'acide déhydroabiétique décrit par les auteurs précités, et conduisant avec un rendement excellent à l'ester méthylique cristallisé; la transformation est encore beaucoup plus facile si l'on traite par le soufre à  $210^\circ$  l'ester méthylique de l'acide abiétique.

A ce propos, je dois signaler qu'il n'existe, pour ainsi dire pas d'exemple, dans la littérature, de déshydrogénation sélective par le soufre; le soufre et le sélénium sont employés à dose massive, pour aromatiser, aussi complètement que possible une molécule, mais les stades intermédiaires ne sont jamais signalés; je crois bon de mentionner par exemple que le cholestérol (20 g) chauffé à  $210^\circ$  avec S (3 g) donne 2 litres de  $H_2S$ , et un produit parfaitement cristallisé.

Cet acide déhydroabiétique n'est plus oxydable, comme l'acide abiétique, il

ne donne plus la réaction colorée de Libermann. L'étude de son spectre d'absorption avait conduit Fieser et Campbell (*Am chem. Soc.*, 1938, p. 159) à supposer qu'il possède un noyau aromatique et à écrire sa formule :



J'ai cherché une confirmation de cette hypothèse et j'ai entrepris l'oxydation parallèle de l'acide abiétique et de l'acide déhydroabiétique :

1<sup>o</sup> *Oxydation nitrique*. — Oxydation par l'acide de densité 1,4 en présence d'oxyde de vanadium qui permet l'oxydation complète des chaînes latérales, sauf les groupes méthyle.

L'acide déhydroabiétique conduit à l'acide benzène tricarbonique 1.2.4 (trimellitique) (F. 232°).

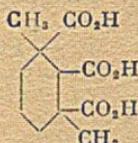
L'acide abiétique conduit à un mélange assez facile à séparer : d'acide benzène tricarbonique 1.2.4 et d'un acide C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub> dont j'ai reconnu l'identité avec un produit obtenu par Ruzicka (*Helv.*, 1925, 8, 640). Il est donc vraisemblable que l'acide abiétique s'oxyde partiellement en acide déhydroabiétique sous l'action de l'acide nitrique, ceci est à rapprocher du fait que l'oxydation de l'acide abiétique par l'anhydride sélénieux conduit à l'acide déhydroabiétique; de toute façon, l'oxydation nitrique n'est pas très probante; il est nécessaire de recourir à l'oxydation permanganique.

2<sup>o</sup> *Oxydation permanganique*. — Pour pouvoir opérer commodément, je me suis borné à l'oxydation par le permanganate concentré à la température ordinaire, je précipite les produits formés, et je termine à l'acide nitrique (en présence d'oxyde de vanadium).

300 g d'acide déhydroabiétique donnent 15 g d'acide benzène tricarbonique 1.2.4, 300 g d'acide abiétique donnent 10 g de l'acide C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>, mais pas trace d'acide benzène tricarbonique.

Ceci montre que l'acide déhydroabiétique possède un noyau aromatique.

Au cours de ces recherches, j'ai mis au point une méthode de préparation de l'acide de Ruzicka à l'état de pureté, alors que lui-même ne l'obtenait que mélangé à l'homologue supérieur. J'ai reconnu, d'ailleurs, qu'on l'obtenait en soumettant à l'oxydation nitrique le produit d'addition de l'acide lévopimarique et de divers philodiènes, en particulier l'anhydride maléique, et la benzoquinone. Ruzicka a proposé pour cet acide la formule :



qui présente quelques incertitudes, et au sujet de laquelle je poursuis mes recherches.

#### Conclusion.

J'ai mis au point une méthode de préparation très simple, industrielle même, de l'acide déhydroabiétique, dont j'ai établi la nature partiellement aromatique; ce produit qui donne facilement un dérivé sulfoné cristallisé semble susceptible de nombreuses applications. J'ai également mis au point une méthode commode de préparation de l'acide de Ruzicka dont la constitution, incomplètement connue, est si importante pour établir la structure des acides résiniques.

N<sup>o</sup> 106. — Etude de l'adsorption de l'iode sur la cellulose par une méthode d'ascension capillaire;

par M. Augustin BOUTARIC et M<sup>lle</sup> Simone FABRY (1.6.42).

L'iode se fixe sur la cellulose en donnant une coloration bleue qui est habituellement regardée comme traduisant la formation d'un composé d'adsorption. Nous nous sommes proposé de reprendre l'étude de cette fixation en utilisant la méthode

d'ascension capillaire dont le principe a été indiqué dans un mémoire antérieur (1).  
*Réalisation des expériences.* — Comme corps adsorbant, nous avons utilisé du papier à filtrer exempt de cendres (marque Durieux, n° 111) qu'on peut regarder comme constitué par de la cellulose pure. Si, dans une solution aqueuse d'iode en présence de IK, on fait plonger par sa partie inférieure une bande de papier à filtrer maintenue verticalement, on constate : 1° une ascension rapide du solvant incolore; 2° une ascension plus lente de l'iode se traduisant par une coloration bleue dont la limite supérieure est suffisamment nette pour être repérée avec précision. A intervalles de temps réguliers, on mesurait : 1° la hauteur  $H$  atteinte par le milieu solvant; 2° la hauteur  $h$  atteinte par l'iode. Les valeurs du quotient  $\frac{h}{H}$  sont sensiblement constantes ou diminuent lentement en fonction du temps. Des valeurs obtenues aux divers instants, il est aisé de déduire la valeur limite  $\left(\frac{h}{H}\right)_0$  relative à l'origine des temps. La loi de variation de  $\left(\frac{h}{H}\right)_0$  en fonction de la concentration en iode est liée à la loi de fixation de l'iode sur la cellulose. Si cette fixation obéit à la formule d'adsorption de Freundlich, on devra avoir :

$$(1) \quad \left(\frac{h}{H}\right)_0 = Kc^n$$

L'exposant  $n$  étant lié à l'exposant  $p$  qui intervient dans la formule de Freundlich par la relation :

$$p = 1 - n$$

En portant en abscisses les valeurs de  $\log c$  et en ordonnées celles de  $\log \left(\frac{h}{H}\right)_0$ , les points obtenus devront se placer sur une droite dont le coefficient angulaire permettra de calculer l'exposant  $p$  de la formule de Freundlich. Si la fixation est régie par la loi d'adsorption de Langmuir-Perrin, on devra avoir :

$$(1 \text{ bis}) \quad \left(\frac{h}{H}\right)_0 = B(1 + kc)$$

le coefficient  $k$  traduisant une sorte d'affinité entre les molécules actives de l'adsorbant et les molécules du corps soumis à l'adsorption. Dans ce cas  $\left(\frac{h}{H}\right)_0$  devra varier linéairement en fonction de  $c$ , le rapport entre le coefficient angulaire de la droite ainsi tracée et son ordonnée à l'origine étant proportionnel au coefficient  $k$  qui mesure l'affinité de l'adsorbant pour le corps adsorbé.

Les expériences relatives à l'ascension capillaire des solutions d'iode à travers les bandes de papier à filtrer ont été exécutées à des températures qui étaient rigoureusement constantes pendant la durée d'une mesure et dans des atmosphères saturées de vapeur d'eau, suivant la technique précisée par l'un de nous (2) en vue d'obtenir des résultats comparables.

*Influence des teneurs en IK et en alcool.* — Plusieurs séries d'expériences ont été faites pour des solutions d'iode de différentes concentrations  $c$  dans des milieux solvants ayant des teneurs en IK et en alcool différentes. Pour des teneurs en alcool absolu de 0-10-20 et 30 0/0 en volume, on a envisagé des concentrations en IK de 0,3-0,4-0,5-0,75-1 et 2 g pour 100 cm<sup>3</sup>. Les tableaux I donnent les valeurs de  $\left(\frac{h}{H}\right)_0$  relatives aux différentes concentrations  $c$  en iode en mg pour 100 cm<sup>3</sup> pour les concentrations en IK sus-mentionnées.

TABLEAU I.

Valeurs de  $\left(\frac{h}{H}\right)_0$  (0 : 9°5).

1° Mélanges sans alcool.

$c$ mg 0/0	$s = 0,3$	$s = 0,4$	$s = 0,5$	$s = 0,75$	$s = 1$	$s = 2$
4,5	0,180	0,170	0,165	0,165	0,150	0,145
9,0	0,230	0,210	0,205	0,200	0,200	0,150
22,5	0,340	0,315	0,305	0,285	0,250	0,175
45,0	0,435	0,420	0,365	0,340	0,305	0,195

(1) A. BOUTARIC et S. FABRY, *Bull. de la Soc. de Chimie biologique*, janvier-février 1942, 24, 108.(2) A. BOUTARIC, *Bulletin de la Société de Chimie biologique*, novembre 1935, 17, n° 11.

## 2° Mélanges renfermant 10 0/0 d'alcool.

c	s = 0,3	s = 0,4	s = 0,5	s = 0,75	s = 1	s = 2
4,5	0,158	0,155	0,135	0,083	0,083	0,080
9,0	0,185	0,167	0,165	0,125	0,122	0,125
22,5	0,200	0,350	0,215	0,185	0,155	0,150
45,0	0,270	0,410	0,305	0,255	0,240	0,180

## 3° Mélanges renfermant 20 0/0 d'alcool.

c	s = 0,3	s = 0,4	s = 0,5	s = 0,75	s = 1	s = 2
4,5	0,145	0,140	0,130	0,125	0,120	0,125
9,0	0,190	0,185	0,170	0,150	0,150	0,150
22,5	0,300	0,280	0,215	0,200	0,190	0,210
45,0	0,350	0,322	0,295	0,283	0,245	0,230

## 4° Mélanges renfermant 30 0/0 d'alcool.

c	s = 0,3	s = 0,4	s = 0,5	s = 0,75	s = 1	s = 2
4,5	0,360	0,330	0,305	0,875	0,258	0,250
9	0,440	0,364	0,355	0,300	0,300	0,280
22,5	0,600	0,450	0,400	0,450	0,380	0,370
45	0,630	0,600	0,560	0,480	0,460	0,430

Dans tous les cas, si l'on représente  $\log \left( \frac{h}{H} \right)_0$  en fonction de  $\log c$ , les points se placent très sensiblement sur des droites, ce qui montre que l'adsorption de l'iode par la cellulose obéit approximativement à la relation de Freundlich.

$$(2) \quad y = A c^p$$

Le tableau II donne les valeurs de l'exposant  $p$  en fonction des teneurs  $s$  en IK pour divers pourcentages d'alcool.

TABLEAU II.

Valeurs de l'exposant  $p$  pour les divers milieux solvants.

s	0 0/0 alcool	10 0/0	20 0/0	30 0/0
0,3	0,49	0,54	0,58	0,74
0,4	0,52	0,57	0,64	0,75
0,5	0,60	0,64	0,66	0,80
0,75	0,64	0,69	0,70	0,85
1	0,70	0,75	0,71	0,89
2	0,79	0,80	0,85	0,92

Un accroissement de la teneur du milieu solvant en alcool ou en IK entraîne une augmentation du coefficient  $p$  de la formule de Freundlich, c'est-à-dire un affaiblissement de l'intensité du processus d'adsorption qui se rapproche de plus en plus d'une simple dissolution (correspondant à  $p = 1$ ). On peut rattacher ce résultat au fait qu'un accroissement de la teneur en IK ou en alcool accroît les propriétés dissolvantes du milieu liquide pour l'iode, c'est-à-dire l'affinité de ce milieu liquide pour le corps dissous, d'où résulterait une diminution de l'affinité de la cellulose pour l'iode. Pour préciser le phénomène d'adsorption représenté par la loi de Freundlich, il est intéressant de connaître le coefficient  $A$  qui est proportionnel à l'inverse du coefficient  $K$  de la formule (1). Sur le graphique représentant  $\log \left( \frac{h}{H} \right)_0$  en fonction de  $\log c$ , nous avons relevé les ordonnées à l'origine afin d'obtenir  $\log K$  d'où nous avons déduit des valeurs proportionnelles à  $A$ . Ce sont ces valeurs qui sont mentionnées dans le tableau III.

TABLEAU III.

Valeurs de  $A$  pour les divers mélanges.

s	0 0/0 alcool	10 0/0	20 0/0	30 0/0
0,3	0,43	0,58	0,90	1,05
0,4	0,59	0,69	1,11	1,10
0,5	0,88	1,18	1,25	1,20
0,75	1,06	1,21	1,53	1,50
1	1,48	1,75	1,60	1,65
2	1,53	1,80	1,90	1,95

On voit que les valeurs de  $A$  qui, dans la formule de Freundlich, représentent

la concentration d'adsorption pour une concentration de l'iode dans le milieu solvant égale à l'unité augmente avec la teneur de ce milieu solvant en alcool et en IK. En réalité, l'interprétation du phénomène est compliquée par le fait que l'on ne connaît pas la concentration du constituant de la solution qui est susceptible de se fixer sur la cellulose et que cette concentration doit dépendre de la teneur du milieu solvant en alcool et en IK. On admet en effet qu'en présence des ions  $I^-$  apportés par IK, les molécules d'iode  $I^2$  donnent naissance à des ions  $I^{\cdot-}$  suivant la réaction réversible :



Quand la teneur en IK, et, par suite, en  $I^-$ , augmente, la concentration des groupements  $I^{\cdot-}$  susceptibles de se fixer par adsorption augmente également. Désignant par  $c$  la concentration en iode et par  $s$  celle en ions  $I^-$ , c'est-à-dire de IK; l'application de la loi d'action des masses à la réaction (3) permet de calculer la concentration  $x$  des ions  $I^{\cdot-}$  formés; si l'on néglige les variations de  $s$ , on a :

$$\frac{x}{s(c-x)} = Q$$

$Q$  désignant la constante d'équilibre relative à la réaction (3), on en tire :

$$(4) \quad x = \frac{Q s c}{1 + Q s}$$

Le rapport  $\frac{x}{c}$  entre la concentration des groupements  $I^{\cdot-}$  susceptibles d'être adsorbés et la concentration des molécules  $I^2$  introduites croît avec la teneur en IK, mais demeure constant pour une valeur donnée de  $s$ . Autrement dit, pour les milieux solvants ayant une teneur donnée en IK, la concentration  $x$  du constituant iodé qui se fixe sur la cellulose est proportionnelle à la concentration  $c$  de l'iode introduite dans la solution, ce qui explique que la loi de Freundlich puisse représenter le phénomène d'adsorption. L'accroissement de la valeur de  $A$  avec la teneur du milieu solvant en IK pourrait tenir à ce que la concentration  $x$  du produit susceptible de se fixer croît elle-même avec cette teneur (1).

*Influence d'une addition d'acétone et d'acide acétique.* — Afin d'étudier l'influence que l'acétone et l'acide acétique exercent sur la fixation de l'iode par la cellulose, nous avons utilisé des milieux solvants obtenus en ajoutant à 15 cm<sup>3</sup> d'une solution de IK à 2 0/0 :

15 cm<sup>3</sup> d'eau (A); 15 cm<sup>3</sup> d'acétone ou d'acide acétique à 20 0/0 (B); 15 cm<sup>3</sup> d'acétone ou d'acide acétique à 60 0/0 (C); 15 cm<sup>3</sup> d'acétone ou d'acide acétique purs (D).

Le tableau IV donne les valeurs de  $\left(\frac{h}{H}\right)_0$  pour les différents mélanges étudiés.

TABLEAU IV.

Valeurs de  $\left(\frac{h}{H}\right)_0$  en présence d'acétone et d'acide acétique.

$c$ mg 0/0	Acétone				Acide acétique			
	(A)	(B)	(C)	(D)	(A)	(B)	(C)	(D)
9	0,170	0,185	0,255	0,280	0,170	0,175	0,295	0,380
22,5	0,220	0,248	0,290	0,335	0,220	0,245	0,345	0,400
36	0,300	0,262	0,320	0,350	0,300	0,325	0,365	0,450
45	0,350	0,295	0,330	0,375	0,350	0,360	0,380	0,465

Les points représentant les valeurs de  $\log\left(\frac{h}{H}\right)_0$  en fonction de  $\log c$  se disposent sur des droites. Le tableau V donne les valeurs de  $p$  pour les différents mélanges.

(1)  $A$  représente la concentration d'adsorption pour une concentration en iode égale à l'unité qui correspond à une concentration  $x$  en  $I^{\cdot-}$  fournie par la relation (4). Si l'adsorption obéissait à la loi de Langmuir,  $\frac{1}{A}$  devrait être fonction linéaire de  $\frac{1}{x}$  et comme  $\frac{1}{x}$  est fonction linéaire de  $\frac{1}{s}$ ,  $\frac{1}{A}$  devrait être fonction linéaire de  $\frac{1}{s}$ . Effectivement, si on représente les valeurs de  $\frac{1}{A}$  en fonction des valeurs de  $\frac{1}{s}$ , les points se disposent très sensiblement sur des droites pour les diverses teneurs en alcool, sauf pour le point qui correspond à la plus faible concentration en IK pour laquelle, dans l'équation (4), on n'a plus le droit de négliger  $x$  par rapport à  $s$ .

TABLEAU V.

Valeurs de  $p$  pour des solutions renfermant de l'acétone ou de l'acide acétique.

Mélanges	Acétone	Acide acétique
A	0,65	0,65
B	0,71	0,68
C	0,83	0,82
D	0,83	0,88

La présence d'acétone ou d'acide acétique entraîne une augmentation du coefficient  $p$  de la formule de Freundlich.

*Influence d'une addition de soude ou d'acide chlorhydrique.* — Afin d'étudier l'influence d'un acide fort tel que l'acide chlorhydrique sur la fixation de l'iode par la cellulose, nous avons ajouté à : 15 cm<sup>3</sup> de solution d'iode de concentration  $c$  dans IK à 20/0 : 15 cm<sup>3</sup> d'eau (A); 15 cm<sup>3</sup> ClH  $\frac{N}{40}$  (B); 15 cm<sup>3</sup> ClH  $\frac{N}{10}$  (C); 15 cm<sup>3</sup> ClH  $\frac{N}{2}$  (D).

Des mélanges semblables ont été obtenus en remplaçant l'acide chlorhydrique par la soude, mais il a été impossible de mettre en jeu d'aussi fortes concentrations en soude, celle-ci provoquant, à partir de la concentration  $\frac{N}{40}$ , la décoloration du mélange.

Les mesures ont porté sur des mélanges A<sub>1</sub> contenant 0 cm<sup>3</sup> de OHNa; B<sub>1</sub> contenant 15 cm<sup>3</sup> de OHNa  $\frac{N}{100}$ ; C<sub>1</sub> contenant 15 cm<sup>3</sup> de OHNa  $\frac{N}{50}$ ; D<sub>1</sub> contenant 15 cm<sup>3</sup> de OHNa  $\frac{N}{40}$ .

Le tableau VI donne les valeurs de  $\left(\frac{h}{H}\right)_0$  pour les différents mélanges en fonction de la concentration  $c$  en iode.

TABLEAU VI.

Valeurs de  $\left(\frac{h}{H}\right)_0$  en présence de ClH et OHNa  $t = 8^{\circ},9$ 

$c$ mg 0/0	ClH				OHNa			
	(A)	(B)	(C)	(D)	(A <sub>1</sub> )	(B <sub>1</sub> )	(C <sub>1</sub> )	(D <sub>1</sub> )
9	0,170	0,201	0,210	0,305	0,170	0,195	0,255	0,398
22,5	0,220	0,268	0,282	0,383	0,210	0,238	0,306	0,458
36	0,300	0,325	0,335	0,443	0,340	0,352	0,362	0,485
45	0,350	0,363	0,385	0,582	0,350	0,383	0,406	0,502

Les points représentant  $\log \left(\frac{h}{H}\right)_0$  en fonction de  $\log c$  se disposent sensiblement sur des droites. Le tableau VII donne les valeurs de  $p$  pour les mélanges contenant de la soude et de l'acide chlorhydrique.

TABLEAU VII.

Valeurs de  $p$  pour des solutions renfermant ClH ou OHNa.

	(A)	(B)	(C)	(D)	(A <sub>1</sub> )	(B <sub>1</sub> )	(C <sub>1</sub> )	(D <sub>1</sub> )
$p$	0,63	0,76	0,88	0,91	0,63	0,75	0,88	0,96

Un accroissement de la teneur en ClH ou en OHNa se traduit par une augmentation de l'exposant  $p$ .

*Remarque.* — Si, dans tous les cas examinés précédemment, on représente  $\left(\frac{h}{H}\right)_0$  en fonction de  $c$ , on constate que les points se placent sur des courbes qui se rapprochent de plus en plus de droites à mesure que croît la concentration en IK du milieu solvant, en sorte que le phénomène d'adsorption, tout au moins pour les fortes teneurs en IK, peut être considéré comme obéissant approximativement à la formule de Langmuir. Si l'on calcule le coefficient  $k$  intervenant dans la relation (1 bis) on constate que les valeurs de  $k$  vont en diminuant à mesure que croît dans le milieu solvant la teneur de IK, de l'alcool, de l'acétone, de l'acide acétique, de

l'acide chlorhydrique ou de la soude. Il en résulte qu'un accroissement de la teneur en ces diverses additions entraîne une diminution de l'affinité de la cellulose pour l'iode de la solution ou tout au moins pour le constituant iodé qui se fixe sur la cellulose.

### Conclusion.

Les mesures d'ascension capillaire de solutions très étendues d'iode à travers des bandes de papier à filtrer permettent d'étudier le processus de l'adsorption de l'iode par la cellulose. Elles révèlent que ce processus obéit très approximativement à la loi de Freundlich, la valeur de l'exposant  $p$  qui traduit l'écart du phénomène d'adsorption par rapport à une simple dissolution allant en augmentant à mesure que le milieu solvant est enrichi en IK, alcool, acétone, acide acétique, acide chlorhydrique ou soude, additions qui, d'ailleurs, doivent modifier la nature et la concentration du constituant sous lequel l'iode se trouve dans la solution.

Faculté des Sciences de Dijon.  
Laboratoire de Chimie-Physique.

### N° 107. — Sur l'électrolyse de l'azohydrate de sodium; par MM. P. JOLIBOIS et J. CLÉRIN (22.5.42).

Les propriétés électrochimiques des solutions de  $N_2Na$  ont déjà fait l'objet de quelques travaux. Briner et Winkler (1) ont montré que ce sel conduisait le courant, ont mesuré la résistivité de ses solutions et ont calculé le nombre de transport de l'azote. Précédemment, Turrentine (2) avait fait remarquer que la loi de Faraday ne s'appliquait pas à cette électrolyse lorsque l'anode était constituée de Mg, Al, Zn, Cd, en particulier et qu'un déficit considérable de l'azote dégagé résultait de l'emploi de ce genre particulier d'électrodes.

Nous avons repris l'étude de cette électrolyse dans le but d'examiner comment on pouvait interpréter un dégagement d'azote au moyen de la théorie (3) donnée par l'un de nous, théorie dans laquelle la décomposition de l'eau joue, par son dégagement d'hydrogène et d'oxygène, un rôle prépondérant.

Tout d'abord, nous avons constaté que l'électrolyse dans un voltamètre du type ordinaire à fil de platine donne lieu à un dégagement gazeux conforme à la loi de Faraday, aux erreurs d'expérience près. Quel que soit la densité de courant, une solution N/5 d'azohydrate de sodium soumise à un courant continu se décompose en donnant des dégagements gazeux d'hydrogène à la cathode et d'azote à l'anode, qui sont sensiblement dans le rapport de 1 à 3.

Ce résultat est facile à interpréter par la théorie classique de l'électrolyse. Les ions  $N_2$  sont déchargés à l'anode et les ions  $Na$  à la cathode. Ces derniers par réaction secondaire sur l'eau donnent naissance à un dégagement d'hydrogène qui est le tiers en volume du dégagement d'azote.

La théorie nouvelle faisant intervenir le dissolvant permet, par un autre raisonnement, de parvenir au même résultat. D'après celle-ci, le phénomène élémentaire est le suivant à chacune des électrodes : à la cathode un dégagement d'hydrogène et une mise en liberté de soude caustique; à l'anode, un dégagement d'oxygène et une mise en liberté d'acide azohydrique. Cette dernière réaction ne peut être aperçue sous cette forme lors d'une expérience à cause du pouvoir réducteur de l'acide azohydrique. L'oxygène naissant obtenu par électrolyse oxyde l'acide azohydrique en donnant de l'azote et il se trouve que, dans les conditions expérimentales auxquelles nous avons rapporté le phénomène, cette oxydation est quantitative, ce qui explique la vérification de la loi de Faraday sur le rapport  $H_2/N_2$ . Si cette façon de voir est adoptée, on pouvait penser qu'en introduisant dans le liquide un réducteur énergétique insensible au courant électrique le rendement en azote serait changé dans le cas où la théorie nouvelle est applicable; dans le cas contraire ce réducteur ne devrait jouer vis-à-vis de l'ion azote, de l'azote atomique ou de l'azote moléculaire qu'un rôle indifférent. Nous avons choisi parmi les réducteurs, des révélateurs photographiques non conducteurs de l'électricité en solution aqueuse. Le résorcinol et l'hydroquinone nous ont paru convenir tout spécialement à cause de leurs faibles constantes de dissociation qui sont respectivement de  $3,6 \cdot 10^{-10}$  et  $0,57 \cdot 10^{-10}$  en solution N/200 à  $18^\circ$  alors que dans les mêmes conditions celle de l'acide azohydrique est  $2,6 \cdot 10^{-8}$  (nombres extraits des Landolt tabellen). C'est dire que pratiquement tout le courant est transporté par le sel de sodium de l'acide azohydrique et que la solution phénolique est inerte électriquement. Or, l'expérience montre que dans ces conditions le dégagement d'azote est devenu environ la moitié de celui de l'hydrogène au lieu d'être le triple. Le tableau ci-dessous rend compte de nos essais.

(1) BRINER et WINKLER, *J. Chim. phys.*, 1922, 20, 211. — (2) TURRENTINE, *J. Am. Soc.*, 1911, 33, 803. — (3) JOLIBOIS, *Helvetica Chim. Acta*, 1940, XXIII, 405.

Réducteur	Concentration en N <sub>2</sub> /Na	Courant en milliamp.	Densité de courant en milliampères par millim. carré	Vol. N <sub>2</sub> cm <sup>3</sup>	Vol. H <sub>2</sub> cm <sup>3</sup>	Rapport
0.....	N/5	40	33	19,5	6,5	3,0
	N/5	60	50	15,8	5,3	2,9
	N/5	7	5,8	19,2	6,5	2,9
Résorcinol....	N/5	100	83	12,5	17	0,73
5 0/0	N/5	45	37	7,7	10,5	0,73
	N/5	4	3,3	6,5	7,2	0,90
Hydroquinone.	N/5	45	37	8,2	17	0,48
5 0/0	N/5	4	3,3	1,5	2,7	0,55
	N/5	4	3,3	1,5	2,7	0,55

Ces nombres montrent que la présence des réducteurs, bien qu'ils n'aient sur les conditions électriques du transport de courant qu'une influence négligeable, modifie du tout au tout le rapport N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>.

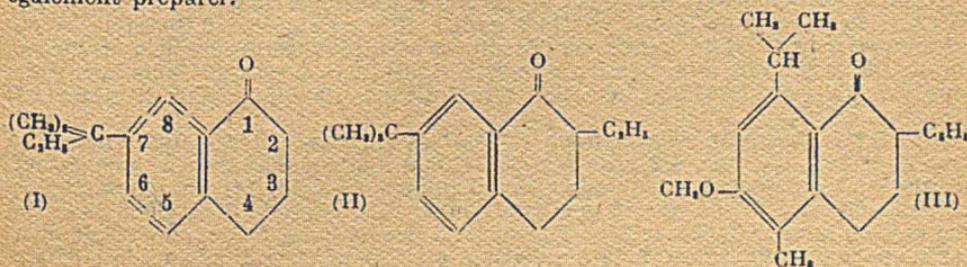
Dans le cas de l'hydroquinone, il apparaît à l'anode des cristaux de quinhydrone moins solubles que l'hydroquinone, ce qui montre bien que le rôle de l'anode a été d'oxyder. Dans ces conditions, on ne saurait expliquer par la théorie classique une diminution du taux d'azote par la présence d'un réducteur sans addition d'hypothèses compliquées. De plus, il faudrait admettre, ce qui est absurde, que l'azote naissant a un pouvoir oxydant. Au contraire, la théorie nouvelle de l'électrolyse permet d'expliquer les phénomènes en admettant que l'azote se dégage par oxydation de l'acide azothydrique au moyen de l'oxygène naissant emprunté à l'eau, tous deux étant mis en liberté par la loi de Faraday dans les proportions N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> = 0,5 O. Dans le cas du sel pur, la réaction mutuelle de ces deux corps est quantitative; en présence du réducteur une partie de l'oxygène actif est absorbée par ce dernier et il reste une portion de l'acide azothydrique non oxydé, d'où un dégagement d'azote déficitaire par rapport au nombre de coulombs débités par l'électrolyse.

N<sup>o</sup> 108. — Odeur et constitution chimique dans la série des  $\alpha$ -tétralones substituées (II<sup>e</sup> mémoire);  
par Paul CAGNIANT et BUU-HOI (15.5.42).

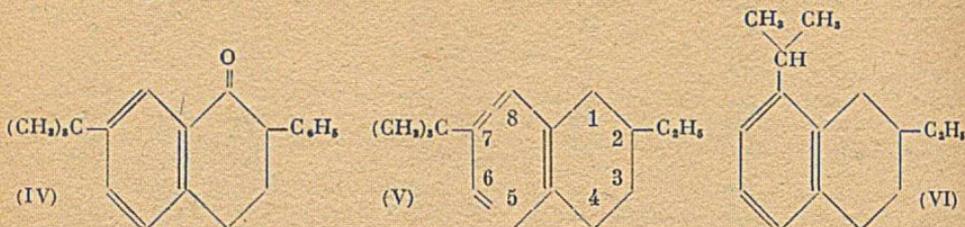
On décrit la synthèse et les propriétés de nouvelles  $\alpha$ -tétralones substituées, ainsi que de quelques tétralines qui en dérivent. Les relations entre l'odeur d'une part, la constitution chimique et le poids moléculaire d'autre part, sont discutées.

Dans le précédent mémoire (1) nous avons montré que les  $\alpha$ -tétralones peuvent présenter des odeurs intéressantes à condition de posséder des radicaux ramifiés convenables dans leur noyau benzénique. C'est ainsi par exemple que la 5-méthyl-7-méthoxy-8-isopropyl-1-tétralone, la 7-tertiobutyl-1-tétralone et la 8-tertiobutyl-5-méthyl-1-tétralone (2) présentent un caractère commun: vaporisées sur une plaque chauffante, elles dégagent l'odeur suave que répandent en brûlant certains bois de santal employés en Extrême-Orient comme produits odoriférants.

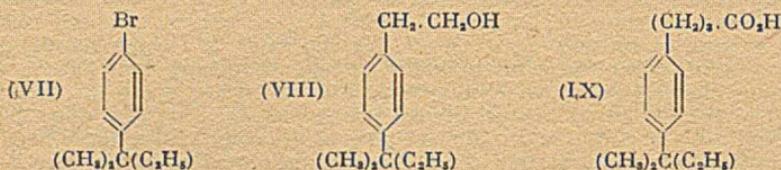
Dans le but de rechercher l'influence que présente la substitution d'un radical tertioamyle-C(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(CH<sub>3</sub>), au radical tertiobutyle sur l'odeur dans cette série, nous avons synthétisé la 7-tertioamyl-1-tétralone (I), isomère de la 8-tertiobutyl-5-méthyl-1-tétralone déjà décrite. Cette cétone, vaporisée, dégage sensiblement la même odeur que son isomère, quoique moins prononcée et sans bouquet musqué. En vue d'étudier aussi l'influence des substitutions en noyau hydroaromatique, nous avons préparé en outre, la 2-éthyl-7-tertiobutyl-1-tétralone (II) et la 2-éthyl-5-méthyl-7-méthoxy-8-isopropyl-1-tétralone (III). Ces 2 cétones ne possèdent plus le parfum caractéristique de la famille: l'introduction d'un radical éthyle, en alourdissant la molécule, fait disparaître l'odeur intéressante. Le même phénomène se passe pour la 7-tertiobutyl-2-phényl-1-tétralone (IV) que nous avons pu également préparer.



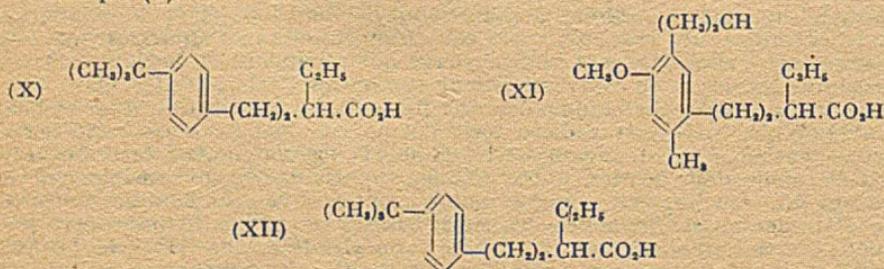
Les cétones (II) et (III) ont pu être converties en les tétralines substituées correspondantes (V) et (VI), qui, elles aussi, sont liquides et dépourvues d'odeur caractéristique.



En ce qui concerne la synthèse de (I), nous sommes partis du *p*-bromo-tertioamylbenzène (VII). Nous avons préparé ce corps, non par action du brome sur le tertioamylbenzène, mais plus directement selon la méthode de Gleditsch (3), en faisant agir le chlorure d'isoamyle sur le bromobenzène en présence d' $\text{AlCl}_3$ , quoique cette réaction donne elle-même de mauvais rendements. Le magnésien de (VII) qui se fait assez difficilement, réagit sur l'oxyde d'éthylène en donnant l'alcool



*p*-tertioamyl-phényléthylrique (VIII) d'odeur agréable. Cet alcool est transformé en bromure par  $\text{PBr}_3$ , et le dérivé bromé soumis à une synthèse malonique habituelle, donne finalement l'acide *p*-tertioamyl- $\gamma$ -phénylbutyrique (IX). La cyclisation du chlorure de cet acide se fait selon la méthode habituelle, employée en série tertiobutylique (milieu benzénique, fort refroidissement pour éviter les coupures de radical). Quant aux cétones (II) et (III), elles sont obtenues en condensant les bromures de *p*-tertioamyl-phényléthyle et de 2-méthyl-4-méthoxy-5-isopropyl-phényléthyle (déjà décrits dans le premier mémoire) avec l'éthylmalonate d'éthyle et cyclisation des acides  $\gamma$ -phénylbutyriques substitués (X) et (XI) ainsi obtenus. La cétone (IV) se prépare par cyclisation de l'acide  $\gamma$ -(*p*-tertioamyl-phényl)- $\alpha$ -phénylbutyrique (XII) obtenu à partir du phényl-*p*-tertioamyl-phényléthylmalonate d'éthyle (décrit dans le premier mémoire) et que nous n'avions pu encore saponifier. Les savons alcalins de l'acide (XII) sont en effet fort peu solubles dans l'eau, en raison de la présence du noyau phényle en  $\alpha$  (phénomène général, voir par exemple (4)).



#### PARTIE EXPÉRIMENTALE.

*p*-bromo-tertioamylbenzène (VII). — A 300 g de bromobenzène contenant 8 g de  $\text{Cl}_2\text{Al}$  en poudre, on ajoute goutte à goutte 40 g de chlorure d'isoamyle, et on laisse reposer pendant 48 heures. On décompose ensuite et traite comme d'ordinaire. On distille le produit à la pression atmosphérique ( $E = 246^\circ\text{--}248^\circ$ ) puis le rectifie sous vide ( $E_{12} = 118^\circ\text{--}120^\circ$ ). Gleditsch n'indique pas de rendement; le nôtre est d'environ 50 g.

Alcool *p*-tertioamyl-phényléthylrique  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}$  (VIII). — On fait un magnésien avec 40 g de (VII) pur, 4,2 g de Mg et 200  $\text{cm}^3$  d'éther anhydre. Le magnésium ne disparaît complètement qu'après un chauffage de 2 heures au reflux. Après refroidissement à  $0^\circ$ , on ajoute goutte à goutte 15 g d'oxyde d'éthylène et laisse une nuit au repos. On chasse l'éther pendant 3 heures jusqu'à  $70^\circ$ , puis décompose par la glace chlorhydrique. A la distillation, on obtient 20 g d'un liquide incolore

$E_{12}$  = 160°-170°, d'odeur analogue à celle de l'alcool *p*-tertiobutyl-phényléthylique. La phényluréthane est un solide huileux, qui n'a pu être recristallisé.

Analyse: C 81,17 0/0 H 10,71 0/0 calculé pour  $C_{15}H_{20}O$ : C 81,25 0/0 H 10,41 0/0

*Bromure de p-tertioamyl-phényléthyle*  $C_{15}H_{21}Br$ . — 19 g d'alcool (VIII) dissous dans 30 cm<sup>3</sup> de chloroforme, sont traités par 9 g de  $PBr_3$ . On chauffe 2 heures à 60° et traite comme d'ordinaire. On obtient 12 g d'un liquide incolore, passant mal à la distillation,  $E_{12}$  = 145°-150°.

Analyse: Br 31,5 0/0 calculé pour  $C_{15}H_{21}Br$ : Br 31,37 0/0

*p-tertioamyl-phényléthyl-malonate d'éthyle*  $C_{20}H_{30}O_4$ . — 12 g du bromure précédent sont condensés avec 10 g de malonate d'éthyle sodé par 1,15 g de Na dans 20 g d'alcool. On chauffe 15 heures au reflux. On obtient après le traitement habituel 10 g de liquide visqueux, incolore  $E_{12}$  = 215°-220°.

Analyse: C 71,65 0/0 H 9,18 0/0 calculé pour  $C_{20}H_{30}O_4$ : C 71,85 0/0 H 8,98 0/0

*Acide p-tertioamyl- $\gamma$ -phénylbutyrique*  $C_{18}H_{22}O_2$  (IX). — On saponifie le malonate précédent par 5 g de HOK dans 50 cm<sup>3</sup> d'alcool et ébullition pendant 4 heures. L'acide malonique n'a pas été isolé et a été facilement décarboxylé. On obtient 4 g de liquide  $E_{12}$  = 205°-208° n'ayant pas pu être obtenu cristallisé.

P.M. trouvé 232 calculé pour  $C_{18}H_{22}O_2$ : 234

*7-tertioamyl-1-tétralone*  $C_{14}H_{20}O$  (I). — Le chlorure de l'acide (IX) est préparé par action de  $SOCl_2$  en milieu chloroformique, avec chauffage à reflux pendant une heure. On chasse le solvant sous vide et dissout le chlorure d'acide brut dans 50 cm<sup>3</sup> de benzène déthiophéné. En refroidissant à 0°, on ajoute 5 g de  $Cl_4Al$  en poudre, laisse reposer 24 heures à la température ordinaire, décompose par la glace chlorhydrique, reprend par le benzène, lave soigneusement la solution benzénique avec  $HONa$  à 5 %, puis à l'eau, sèche et chasse le solvant sous vide. La cétone obtenue est un liquide incolore, très visqueux,  $E_{12}$  = 185°-187°.

Analyse: C 83,43 0/0 H 9,54 0/0 calculé pour  $C_{14}H_{20}O$ : C 83,33 0/0 H 9,26 0/0

Elle donne très facilement à froid, en milieu hydroalcoolique une semicarbazone cristallisant de l'alcool en fines aiguilles brillantes F. 192°.

Analyse: N 15,28 0/0 calculé pour  $C_{14}H_{20}ON_2$ : N 15,38 0/0

*p-tertiobutylphényléthyl-éthyl-malonate d'éthyle*  $C_{21}H_{32}O_4$ . — 14 g d'éthylmalonate d'éthyle sont ajoutés à 1,7 g de Na pulvérisé dans 100 cm<sup>3</sup> de toluène. On chauffe jusqu'à disparition de tout le sodium; on ajoute ensuite 18 g de bromure de *p*-tertiobutyl-phényléthyle et chauffe 24 heures au reflux, puis traite comme d'habitude. On obtient 15 g d'un liquide très visqueux  $E_{12}$  = 219°-222°.

Analyse: C 72,37 0/0 H 10,27 0/0 calculé pour  $C_{21}H_{32}O_4$ : C 72,41 0/0 H 9,2 0/0

*Acide p-tertiobutyl- $\gamma$ -phényl- $\alpha$ -éthylbutyrique*  $C_{18}H_{24}O_2$  (XII). — On saponifie le malonate précédent par 6 g de KOH dissous dans 70 cm<sup>3</sup> d'alcool en chauffant 2 heures au reflux. On n'isole pas l'acide malonique, qui est décarboxylé par la chaleur. L'acide (X) se présente sous forme d'une huile  $E_{12}$  = 205°-210° (rendement 8 g).

P.M. trouvé 252 calculé pour  $C_{18}H_{24}O_2$ : 248

A partir de cet acide, on obtient par la technique habituelle 6 g de chlorure d'acide  $C_{18}H_{24}OCl$  sous forme d'un liquide  $E_{14}$  = 180°-182° donnant facilement une amide  $C_{18}H_{24}ON$  cristallisant de l'alcool dilué en grosses aiguilles prismatiques F. 100°-101°.

Analyse: N 5,9 0/0 calculé pour  $C_{18}H_{24}ON$ : N 5,7 0/0

*2-éthyl-7-tertiobutyl-1-tétralone*  $C_{16}H_{22}O$  (II). — La cyclisation se fait avec de bons rendements. On obtient 5 g environ de cétone  $E_{12}$  = 170°-180°, restant liquide, et ne fournissant pas de semicarbazone à froid, même au bout de 3 semaines.

Analyse: C 83,70 0/0 H 9,32 0/0 calculé pour  $C_{16}H_{22}O$ : C 83,48 0/0 H 9,56 0/0

*2-éthyl-7-tertiobutyl-1.2.3.4-tétrahydronaphtalène*  $C_{16}H_{24}$  (V). — 12 g de Zn amalgamé, 15 cm<sup>3</sup> de méthanol, 15 cm<sup>3</sup> de benzène et 3 g de la cétone (II) sont chauffés à reflux avec 15 cm<sup>3</sup> de  $ClH$  concentré pendant 3 jours. On verse dans l'eau, reprend par du benzène et épure plusieurs fois le zinc restant avec du benzène. La solution benzénique est lavée à  $HCl$  dilué puis 3 fois à l'eau, et on sèche sur la  $Cl_2Ca$ , chasse le solvant et distille. Le carbure obtenu (2 g) est un liquide incolore, assez mobile,  $E_{14-15}$  = 155°-160°.

Analyse: C 88,4 0/0 H 11,17 0/0 calculé pour  $C_{16}H_{24}$ : 88,89 0/0 H 11,11 0/0

*2-méthyl-4-méthoxy-5-isopropylphényléthyl-éthylmalonate d'éthyle*  $C_{22}H_{34}O_4$ . — La condensation malonique se fait comme précédemment. A partir de 20 g de bromure de 2-méthyl-4-méthoxy-5-isopropylphényléthyle, on obtient 17 g d'un liquide très visqueux,  $E_{11} = 230^{\circ}\text{-}235^{\circ}$ .

Analyse: C 69,57 0/0 H 9,12 0/0 calculé pour  $C_{22}H_{34}O_4$ : C 69,84 0/0 H 8,99 0/0

*Acide 2-méthyl-4-méthoxy-5-isopropyl- $\gamma$ -phényl- $\alpha$ -éthylbutyrique*  $C_{17}H_{26}O_3$  (XI). — Le malonate précédent est saponifié par HOK alcoolique, et, après une facile décarboxylation, on obtient à la distillation l'acide butyrique disubstitué sous forme d'un liquide  $E_{11} = 225^{\circ}\text{-}230^{\circ}$  ne cristallisant pas (rendement: 9 g).

P.M. trouvé 268 calculé pour  $C_{17}H_{26}O_3$ : 278

Cet acide donne un chlorure  $C_{17}H_{24}O_2Cl$  (avec des rendements quantitatifs) sous forme d'un liquide incolore  $E_{2,4} = 171^{\circ}\text{-}174^{\circ}$ , lequel fournit avec l'ammoniacque concentrée une amide  $C_{17}H_{22}O_2N$  cristallisant de l'alcool dilué en touffes cristallines fondant vers  $102^{\circ}$  avec ramollissement préalable.

Analyse: N 5,4 0/0 calculé pour  $C_{17}H_{22}O_2N$ : N 5,05 0/0

*2-éthyl-5-méthyl-7-méthoxy-8-isopropyl-1-tétralone*  $C_{17}H_{24}O_2$  (III). — La cyclisation du chlorure d'acide se fait comme précédemment. La cétone est un liquide  $E_{10} = 192^{\circ}\text{-}195^{\circ}$ , très visqueux, ne cristallisant pas et ne donnant pas de semicarbazone à froid.

Analyse: C 77,92 0/0 H 9,63 0/0 calculé pour  $C_{17}H_{24}O_2$ : C 78,46 0/0 H 9,23 0/0

*2-éthyl-5-méthyl-7-méthoxy-8-isopropyl-1.2.3.4-tétrahydronaphtalène*  $C_{17}H_{24}O$  (VII). — Liquide incolore  $E_{1,11} = 173^{\circ}\text{-}175^{\circ}$  assez fluide.

Analyse: C 82,56 0/0 H 10,7 0/0 calculé pour  $C_{17}H_{24}O$ : C 82,92 0/0 H 10,56 0/0

*2-méthyl-4-méthoxy-5-isopropyl- $\gamma$ -phénylbutyramide*  $C_{18}H_{26}O_2N$ . — L'acide correspondant avait été décrit dans le premier mémoire, mais nous lui avions, ainsi qu'à la tétralone correspondante, attribué des points d'ébullition beaucoup trop élevés (présence de résines). En réalité, l'acide bout à  $210^{\circ}\text{-}215^{\circ}$  sous 12 mm. Le chlorure d'acide  $C_{18}H_{24}O_2Cl$  correspondant est un liquide  $E_{10} = 185^{\circ}$ , visqueux, ne cristallisant pas; l'amide cristallise de l'alcool dilué en fines aiguilles F.  $98^{\circ}$ .

Analyse: N 5,89 0/0 calculé pour  $C_{18}H_{26}O_2N$ : N 5,62 0/0

*Acide  $\gamma$ -(*p*-tertiobutylphényl)  $\alpha$ -phénylbutyrique*  $C_{22}H_{30}O_2$  (XII). — On chauffe à reflux pendant plus de 60 heures le phényl-*p*-tertiobutylphényléthyl-malonate d'éthyle décrit dans le mémoire précédent avec HOK alcoolique concentrée. On chasse l'alcool sous vide, dilue avec beaucoup d'eau pour dissoudre le savon formé, et traite comme d'ordinaire. L'acide malonique est facilement décarboxylé, et on distille l'acide (XII). C'est un liquide très visqueux  $E_{11} = 214^{\circ}\text{-}217^{\circ}$ .

Analyse: C 80,9 0/0 H 8,25 0/0 calculé pour  $C_{22}H_{30}O_2$ : C 81,08 0/0 H 8,1 0/0

A cet acide correspond une amide  $C_{22}H_{31}ON$  huileuse, n'ayant pas pu être obtenue cristallisée.

*7-tertiobutyl-2-phényl-1-tétralone*  $C_{22}H_{30}O$  (IV). — Le chlorure de l'acide précédent est cyclisé comme d'habitude par  $Cl_2Al$  en milieu benzénique. On obtient avec de bons rendements la cétone (IV) sous forme d'un liquide très visqueux  $E_{1,1} = 195^{\circ}\text{-}205^{\circ}$ , ne donnant pas de semicarbazone à froid, même après trois semaines de contact.

Analyse: C 85,88 0/0 H 8,17 0/0 calculé pour  $C_{22}H_{30}O$ : C 86,2 0/0 H 7,91 0/0

(1) P. CAGNIANT et BUU-HOI, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1942, 9, 111. — (2) BUU-HOI et P. CAGNIANT, *C. R. Acad. Sc.*, 1942, 214, 115. — (3) E. GLEDITSCH, *Bull. Soc. Chim.* (3), 1906, 35, 1095. — (4) BUU-HOI et P. CAGNIANT, *ibid.* (5), 1942, 9, 101.

École Polytechnique, Paris.  
(Laboratoire de Chimie Organique).

# 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 6 pages imprimées du Bulletin.

2° Les manuscrits doivent être dactylographiés, sans ratures, ni surcharges. Le texte ne doit occuper que le recto des feuillets et ne pas comporter d'abréviations.

3° Les Mémoires doivent obligatoirement être précédés d'un court résumé qui pourra servir au besoin d'extrait.

4° Les tableaux et graphiques ne doivent pas faire double emploi. La Commission d'Impression se réserve le droit de faire les suppressions nécessaires.

5° Les indications bibliographiques doivent comporter les noms d'auteurs suivis des initiales des prénoms, l'abréviation du titre du périodique adoptée dans le Bulletin de la Société Chimique (voir Documentation 1935, fascicule 1, page XIV *ter*) l'année, le tome et la page.

6° Il n'est fourni gratuitement aux auteurs qu'une épreuve en placards. La Rédaction n'est pas responsable des erreurs ou omissions que l'auteur n'aurait pas rectifiées. Seules sont acceptées les corrections imputables à l'Imprimeur ou celles qui n'entraînent pas un remaniement du texte imprimé.

7° Les épreuves supplémentaires sont à la charge des auteurs. Leur demande entraîne nécessairement un retard dans la publication du mémoire.

8° La mise en pages des Mémoires est laissée aux soins de la Rédaction. Il n'est en aucun cas fourni aux auteurs d'épreuves mises en pages. La Rédaction vérifie avec la plus grande attention si les corrections demandées par les auteurs ont été effectuées à l'imprimerie; elle se réserve cependant le droit de supprimer toute correction qu'elle juge inutile et de faire toute correction qu'elle juge indispensable.

9° La Rédaction demande aux auteurs de lui retourner les épreuves corrigées dans les 8 jours; les Mémoires ne présentant pas de difficultés particulières d'impression pourront ainsi être publiés dans un délai maximum de 3 mois.

10° Les notes correspondant à moins de quatre pages du Bulletin sont publiées, sous réserve de l'approbation de la Commission d'Impression, dans un délai maximum de six semaines, sauf pendant la période Août-Septembre. Les auteurs qui désirent bénéficier de cet avantage, doivent spécifier qu'il s'agit d'une Note. Le nombre de ces Notes est limité à une par auteur et par mois avec maximum de 6 notes par auteur et par année. Les clichés doivent être fournis par l'auteur en même temps que le texte de la note.

## RECOMMANDATIONS AUX AUTEURS

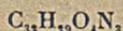
Les auteurs sont priés de ne développer leurs formules qu'au minimum, de les rassembler et de les disposer de manière à occuper le moins de place possible.

La Commission d'Impression se réserve d'adopter au besoin toute disposition des formules qui lui semblera plus favorable.

Dans les titres, indiquer pour les corps étudiés leur formule brute afin de permettre l'établissement d'un répertoire par formule.

Pour les analyses, donner uniquement les résultats en pour cent, sans le détail, des pesées, sauf raisons particulières.

EXEMPLE :



Calc. C 73,95

H 5,63

N 8,09

P. Mo. 5 1509

Tr. 73,92; 73,58

5,76; 5,45

8,33

8,24;

