



BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

MÉMOIRES

Secrétaire général de la Société :

R. DELABY,

Faculté de Pharmacie,
4, avenue de l'Observatoire, Paris (6^e)

Rédacteur en chef du Bulletin

G. CHAMPETIER,

Institut de Chimie,
11, rue Pierre-Curie, Paris (5^e)

COMMISSION D'IMPRESSION :

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

Ce numéro contient :

Procès-verbaux des séances de la Société.....	p. 876 à 883
Mémoires (sommaire au verso).....	p. 884 à 940

SIÈGE DE LA SOCIÉTÉ : 28, RUE St-DOMINIQUE, PARIS (7^e).

MASSON ET C^{ie}, DÉPOSITAIRES
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, boulevard Saint-Germain, Paris (6^e)

SOMMAIRE DU N° 11-12

Notice sur la vie et les travaux de Georges Chavanne, par M. le Professeur J. DUCLAUX.....	845
Relations entre la structure, la réactivité chimique et l'absorption des corps organiques (1 ^{re} partie). Exposé d'ensemble fait devant la Société Chimique, le 12 Juin 1942, par M ^{me} RAMART-LUCAS.....	850
Sixième rapport de la Commission des atomes de l'Union Internationale de Chimie (1941-1942).....	872
Extraits des procès-verbaux des séances.....	876

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

BAUDART (Pierre). Sur les acides gras polyéthyléniques de l'huile de foie de « Carcharodon carcharias ». III. — Séparation et constitution de l'acide arachidonique $C_{20}H_{32}O_2$	919
BAUDART (Pierre). Sur les acides gras polyéthyléniques de l'huile de foie de « Carcharodon carcharias ». IV. — Séparation et constitution des acides eicosadiénoïques $C_{20}H_{36}O_2$ et C_{28}	922
BUU-HOI et CAGNIANT (P.). Clivage et migrations de radicaux tertio-butyles au cours des réactions chimiques. (1 ^{er} mémoire) : Structure des tertiobutyltoluènes.....	887
BUU-HOI et CAGNIANT (Paul). Clivage et migrations des radicaux tertio-butyle au cours des réactions chimiques. (2 ^e mémoire) : Du 1.3-diméthyl-5-tertio-butylbenzène et de ses dérivés.....	889
CAGNIANT (Paul). Synthèse d' α -hydrindones substituées à partir du <i>p</i> -crésol et du thymol.....	884
CATTELAÏN (Eugène). Sur quelques dérivés de l'acide oxo-1 anisyl-2 <i>n</i> -butyrique ou acide (<i>p</i> -méthoxyphényl) méthylpyruvique; (1 ^{er} mémoire).....	907
GONARD (Alice). Note sur un dosage simple du fluorate de potassium dans un mélange de sels neutres.....	917
GRAEVE (Paul De). Sur un extrait saponinique des feuilles de digitale. Propriétés et application au dosage du cholestérol.....	938
LEMARCHANDS (Marcel) et SCHWARTZ (Ladislas). Action des métalloïdes sur les oxydes basiques.....	917
PEYTRAL (E.). Préparation du triphénylméthane.....	917
RAMART-LUCAS (M ^{me} P.). Structure des colorants hydroxylés du triphénylméthane d'après leurs spectres d'absorption. III. Etude spectrale des formes desmotropes des benzaurines.....	929
SCHUSTER (G.). Combinaison de la thionylaniline avec les aldéhydes et les cétones.....	937
TUOT (Marcel). Sur le pouvoir séparateur de la distillation dans l'étude des carburants. Construction et interprétation des courbes classiques.....	893
TUOT (Marcel). Indice de non-saturation des hydrocarbures éthyléniques et structure moléculaire.....	899

NOTICE
SUR LA VIE ET LES TRAVAUX
DE
GEORGES CHAVANNE

PAR
M. LE PROFESSEUR J. DUCLAUX

Le laboratoire de l'École Normale, où Georges Chavanne a fait en 1896 son apprentissage de chimiste, était encore à cette date comme imprégné des souvenirs de la glorieuse époque de Sainte-Claire Deville. Au milieu de la grande façade vitrée, son buste regardait en face les travailleurs à leur table. Une rangée de fours chauffés au coke, quelquefois encore utilisés pour les travaux pratiques, avait sans doute servi à établir les lois de la dissociation. Dans un coin obscur d'une cave un tas de terre à four, tombé dans l'oubli, rappelait la nécessité des lutages, tandis que dans une autre cave une demi-tonne de bouteilles à mercure vides occupait toute la place laissée libre par une inépuisable collection de creusets de terre n° 13. Le four Perrot, qui avait chauffé ces creusets, existait encore, mais abandonné de tous comme un symbole de la voie sèche déjà passée de mode. Au centre du grand laboratoire, sur le soubassement d'une vieille cheminée, une veilleuse à gaz était respectée comme ayant servi à allumer des pipes historiques; elle ne servait plus guère qu'à cacheter des lettres avec ce mastic Golaz, que Regnault avait rendu célèbre. Un autre signe d'ancienneté était l'étrange complication du système de tuyaux de gaz, sans cesse remanié et généralement augmenté depuis des dizaines d'années; aucun plombier ne pouvait se diriger dans cet incompréhensible labyrinthe, où le chemin le plus court d'un point à un autre était une spirale, et par ses quelques centaines de robinets le gaz fuyait sournoisement.

Il n'y avait malheureusement pas que la matière qui rappelât le passé. Il était tout aussi apparent dans l'esprit, et l'enseignement que suivaient les étudiants de la Sorbonne, et aussi les normaliens astreints à suivre certains de ses cours, n'avait rien qui pût faire éclore une vocation de chimiste. Le professeur de chimie minérale était Troost, lui-même élève et souvenir de Sainte-Claire Deville; son cours n'était guère qu'une longue suite d'expériences, d'ailleurs admirablement réussies grâce au soin du préparateur, mais toujours les mêmes; à tel point qu'on savait d'avance à quelle minute de la leçon sur le silicium on verrait sortir de sous la table un coquet petit berceau ignifugé au silicate. Le chlorure d'azote était aussi un fidèle, et la joie du professeur était grande quand il avait cassé quelque chose. Mais de tout ce qu'on appelle aujourd'hui la chimie générale il n'était jamais question. Elle était bien en faveur dans un autre cours, mais réduite à la thermochimie, à une thermochimie puérile et déjà caduque, qui prétendait tout expliquer et tout prévoir par le simple signe de $(q-q')$. La dépolymérisation du carbone en était un leitmotif, et dans tous les cas cette dépolymérisation absorbait juste la quantité de chaleur suffisante pour que $(q-q')$ devint positif; car une réaction endothermique aurait été un scandale qu'il était permis d'éviter par tous les moyens. Un autre encore de nos professeurs énumérait gravement, en plusieurs leçons, quelques dizaines de procédés de préparation de l'azote ou de l'oxygène, qu'il devait compiler depuis le début de sa carrière; et l'un de ces procédés était la décomposition ignée du peroxyde de ruthénium. Heureusement, la jeunesse est taillée de manière à résister à tout, même à l'enseignement qu'elle reçoit; Chavanne était né chimiste, et il le resta malgré tout.

Mais son premier contact avec la chimie de recherche fut dur. L. J. Simon, qui dirigeait ses pas sur le chemin de la chimie organique, lui avait confié l'étude d'un corps à réactions anormales, obtenu par distillation de l'acide mucique, corps qui n'était pas de l'acide pyromucique et avait reçu, en attendant mieux, le nom d'acide isopyromucique. Peut-être en a-t-il changé depuis, car, sauf erreur, ce n'était même pas un acide. De toute manière il avait une mauvaise nature. D'abord, il n'était pas facile de l'obtenir avec un rendement acceptable, à tel point que son existence avait été niée. Pour Chavanne il aurait mieux valu qu'il n'existât pas,

car il manifestait en toute occasion une tendance à donner comme uniques dérivés des résines et des goudrons. Il y avait surtout une certaine action du brome qui était le cauchemar de Chavanne et, par sympathie, de tous ses amis; car sous l'action du brome tous les mauvais instincts de l'acide se développaient librement, chose d'autant plus grave que, pour des raisons théoriques, cette action paraissait particulièrement propre à établir sa constitution.

A se battre avec les résines et les goudrons, les années passaient, amenant des progrès trop lents, et Chavanne connaissait des moments de découragement. Il avait même songé à changer de sujet. En tout cas, pour se desennuyer, il passait de temps en temps à d'autres travaux de nature toute différente. Le laboratoire était alors fréquenté par un analyste, Baubigny. Cet homme, qui était d'un tempérament nerveux — à tel point que, ayant accepté une suppléance au Collège de France, il n'avait pas osé affronter un auditoire pourtant débonnaire — témoignait dans son travail d'analyste d'un calme irritant. On le trouvait toujours occupé d'un petit creuset, posé sur un petit bec de gaz, et contenant un tout petit filtre qui charbonnait tout doucement, tandis que Baubigny lisait son journal en surveillant son opération du coin de l'œil. Elle durait une matinée entière, sans que l'analyste donnât aucun signe de hâte ou d'impatience, et si on lui demandait la raison de cette lenteur, il répondait avec le même calme : « Un filtre *doit* être brûlé doucement, pour éviter des réductions ou des pertes. D'ailleurs, j'étudie des méthodes analytiques. Pour justifier une méthode il suffit de quinze analyses et je peux en faire une par jour. Donc j'aurai fini mon travail en quinze jours. » S'il n'avait pas été aussi courtois il aurait pu ajouter : « Faites-vous mieux ? » Mais ce n'était pas nécessaire, car sa logique était irréfutable; ses analyses aussi. On le suivait volontiers; et pendant quelque temps il avait corrompu Chavanne, tous deux ayant donné un procédé de séparation et de dosage des halogènes qui fut publié en 1903. Ce procédé est décrit dans les ouvrages classiques, et après 40 ans on trouve encore sur les catalogues de verrerie soufflée, quelquefois même aux devantures, l'appareil de Baubigny et Chavanne.

Mais après ce délassement le spectre de l'acide isopyromucique revenait et chaque fois plus impérieux. A force de patience et de travail, en 1904 Chavanne était parvenu à éclairer son sujet et à rédiger sa thèse. La soutenance fut un moment orageuse : l'un des examinateurs, A. Haller, ne semblait pas particulièrement bien disposé. Il y eut un échange de propos un peu rugueux, et lorsque le jury se retira pour délibérer, la victoire ne semblait pas assurée. Heureusement, un des membres du jury était Moissan, qui déjà estimait Chavanne et savait à quelle sympathie un débutant a droit quand le hasard l'a mis sur un terrain difficile, et tout se termina bien.

Les deux années qui suivirent, en attendant qu'un poste devînt vacant, furent occupées par diverses recherches avec Moissan, Lespiau et Simon, et aussi par la rédaction, pour le *Traité de Chimie minérale*, de Moissan, des chapitres relatifs au platine et au palladium. Ce dernier effort était d'autant plus grand que jamais Chavanne ne s'était occupé de ces deux métaux. Mais la tâche avait d'abord été confiée à un de ses amis, Marcel Ascoli, qu'une mort prématurée avait empêché de la remplir, et en acceptant de l'achever Chavanne pensait avant tout accomplir un devoir d'amitié.

Une chaire se trouva vacante à l'Université libre de Bruxelles. Chavanne fut choisi, et ni lui ni l'Université ne le regrettèrent. L'engagement prévu pour cinq ans devait en durer trente-sept. Nommé au titre de chargé de cours, il devint professeur ordinaire en 1910; plus tard, il fut en même temps professeur de Chimie générale à l'École Polytechnique et à l'École de commerce. Pendant ces trente-sept années, son influence ne cessa de grandir. Son tact, sa pondération et son charme personnel avaient aplani toutes les difficultés qui auraient pu naître du fait qu'il n'était belge que d'adoption et de cœur, sans cesser d'être français; ce qui est au reste une synthèse assez facile. Il fut président de la Faculté des sciences en 1920, président de la Société chimique de Belgique de 1914 à 1920, membre de la Commission administrative de l'Institut international de Chimie Solvay, et partout sa parole était écoutée, au début avec sympathie, plus tard avec déférence.

Ce rôle administratif n'était pas le seul qu'il sût remplir. Chavanne était un ami très sûr et très discret; aussi attirait-il les amitiés. Grâce à son mariage, qui connut le bonheur jusqu'au jour où la souffrance physique vint s'installer dans sa maison, pour ne plus en sortir, il avait pu fonder à Bruxelles un foyer qui était devenu le centre de la plus aimable hospitalité. Là ou en dehors, il était toujours prêt à accueillir ses collègues venus de l'extérieur, à les piloter, à les mettre en contact les uns avec les autres, à leur faire connaître les savants belges, dans des conditions de bien-être physique et moral qui excluaient toute contrainte et inspiraient une confiance mutuelle. L'atmosphère était toujours parfaitement cordiale, suivant les traditions bruxelloises, et bien des amitiés se sont formées de cette manière, particulièrement entre savants belges et français. Parmi les habitués belges étaient F. Swarts, Léon Crismer, J. Timmermans qui, de son côté, suivait les mêmes amicales

traditions. Aux époques des Conseils de Chimie Solvay, le président Sir William Pope était aussi un des fidèles, et c'est là que plus d'un d'entre nous, qui ne connaissait que le savant, a pu apprécier la riche nature de l'homme. Pendant vingt ans, Chavanne a été, sous une forme toujours discrète, l'un des meilleurs artisans de la collaboration scientifique entre diverses nations, qu'il savait d'ailleurs choisir, et particulièrement entre la Belgique et la France. Il avait toutes les qualités nécessaires à ce rôle délicat, et sa disparition laissera un vide des deux côtés de la frontière.

La plupart des travaux de Chavanne, ou de son laboratoire, portent sur les hydrocarbures. Cette orientation a été fixée dès le début de sa carrière, sans doute sous l'influence de Moissan et de Lespieau. Pour Moissan, un carbure d'hydrogène était seulement le produit de l'action de l'eau sur les carbures métalliques qu'il venait de découvrir; et c'est ainsi, à partir du carbure d'aluminium, que Moissan et Chavanne ont préparé en 1905 le méthane dont ils ont donné les constantes physiques. Il était naturel de le soumettre à l'action du fluor; même à -187° cette action est aussi violente que sur l'hydrogène. Avec Lespieau, Chavanne a abordé, en 1905 aussi, le domaine des carbures non saturés, en comparant les constantes physiques de deux isomères encore mal connus, l'allylène et l'allène. Pendant les années suivantes d'autres études, et le souci de son enseignement à Bruxelles, l'ont détourné des hydrocarbures; mais cependant il publiait en 1914, avec M^{lle} van Risseghem, qui devait être son aide et sa collaboratrice dévouée jusqu'à sa mort, un travail sur le β -pentène.

La compétence qu'il avait acquise dans le maniement de ces corps trouva immédiatement après à s'employer, quand il revint en 1916 rue d'Ulm au laboratoire de chimie de guerre de L. J. Simon. Ce laboratoire avait reçu comme mission, entre beaucoup d'autres, l'étude des essences d'aviation au point de vue de leur composition, par laquelle on pouvait assez souvent remonter à leur provenance. Beaucoup d'échantillons devaient être examinés en peu de temps, et une analyse complète était irréalisable. La distillation fractionnée permettait une première séparation; à quelque heure que l'on entrât au laboratoire, on trouvait Chavanne distillant, tour après tour, avec un soin et une patience que rien ne rebutait. Ensuite, il se servait de la température critique de dissolution dans l'aniline. Cette méthode était à ce moment rarement employée, mais Chavanne était bien placé pour la connaître, ayant dès son arrivée à Bruxelles noué avec son inventeur Léon Crismer des relations de la plus affectueuse amitié. Avec les données ainsi obtenues, on pouvait établir ce que Chavanne et Simon, qui ont donné en 1919 le détail de leur méthode avec quelques-uns des résultats obtenus, ont appelé une analyse sommaire. Les produits contenus dans les essences étaient divisés en trois groupes, aromatiques, cycliques saturés, acycliques. Il se trouvait que vis-à-vis des conditions de miscibilité à l'aniline, chaque groupe était relativement homogène, mais notablement différent des autres: les aromatiques étant miscibles à la température ordinaire, les acycliques vers 70° tandis que les cycliques saturés étaient intermédiaires. Des formules très simples donnaient l'importance relative des trois groupes, avec une approximation suffisante pour la pratique. Depuis, cette méthode a été largement employée; certains ont trouvé avantage à remplacer l'aniline par le nitrobenzène.

Pour établir les constantes des formules, il fallait disposer de carbures purs, et il n'est possible de les avoir que par synthèse. Il avait donc fallu aborder les synthèses, et Chavanne et Simon en avaient étudié quelques-unes en 1919. Ce travail ainsi commencé avec les préoccupations de la guerre, continua à Bruxelles où les circonstances lui donnaient un intérêt particulier. Chavanne y avait comme collègue J. Timmermans, qui dès ce moment se préoccupait d'obtenir des corps purs en vue de déterminer leurs constantes physico-chimiques; on sait qu'il a été ainsi conduit à fonder un Bureau international des étalons physico-chimiques. Le voisinage du laboratoire de J. Timmermans était un encouragement à la synthèse de corps en général fort mal connus. Quelques-uns même ont dû être préparés pour la première fois, tel le triméthylisopropylméthane. Pour les autres, le but du travail était la découverte de nouvelles méthodes de préparation donnant des corps assez purs pour qu'on pût garantir leurs constantes physiques.

Ce travail de synthèse aurait été assez ingrat s'il n'avait pas, en même temps, contribué à la solution d'autres problèmes. En dehors des tout premiers termes, les hydrocarbures forment de grandes familles d'isomères. La comparaison des propriétés de ces isomères éclaire bien des chapitres de Chimie physique et de Chimie pratique. Parmi les diverses isoméries, l'isomérie éthylénique peut apparaître, aussitôt que la molécule atteint un certain degré de complication. Or, Chavanne avait déjà pris contact, en 1912, avec l'isomérie éthylénique dans le cas le plus simple, celui du bichlorure d'acétylène: produit commercial dont il était arrivé à séparer les deux constituants par une simple distillation fractionnée. Pour d'autres corps halogénés tels que les bromopropènes, il avait fallu perfectionner les méthodes et avoir en particulier recours à l'azéotropisme. Ces premiers travaux sur les

composés chlorés eurent une conséquence inattendue, la découverte d'un nouveau procédé de préparation de l'acide monochloracétique, par hydrolyse du trichloréthylène au contact de l'acide sulfurique. Ce procédé, qui donne un rendement presque quantitatif, a été industrialisé. Mais la recherche industrielle n'était pas dans la ligne du laboratoire d'Université, et dans la suite Chavanne n'a plus considéré les dérivés halogénés que du point de vue de la science pure.

En même temps que les hydrocarbures, ces corps ont livré à Chavanne un grand nombre de résultats essentiels relatifs à l'isomérisation éthylénique. Dans son travail, il y a une part de chimie organique pure, qui présente son intérêt propre, un peu comme une œuvre d'art. Mais il y a aussi et surtout un côté physico-chimique. L'isomérisation éthylénique est un chapitre de physico-chimie, au même titre que la stéréochimie ordinaire, et son étude ne peut manquer d'être plus féconde encore : car, alors que cette dernière n'influe pas sur les propriétés, l'isomérisation *cis* et *trans* a une influence toujours marquée sur les températures de fusion et d'ébullition, la réactivité, les fréquences Raman et toute la mécanique intérieure de la molécule. A chacune de ces actions correspond un nouveau sujet de recherches, sans que les autres soient supprimés; puisque la mutarotation devient la stéréomutation, tandis que la spécificité par rapport aux actions enzymiques par exemple est conservée. Dans beaucoup de ces domaines Chavanne a été un novateur. Les différences de réactivité sont parfois considérables; c'est ainsi que l'action de la potasse est 200 fois plus rapide sur le biiodure d'acétylène *cis* que sur le *trans*. Les solubilités sont aussi différentes. Il était connu que des deux isomères, le plus fusible était le plus soluble. Mais Chavanne s'est demandé si cette règle ne subirait pas de modifications, ou ne pourrait pas, au contraire, être précisée dans les cas où les solvants et les corps dissous présentent tous deux l'isomérisation éthylénique: de telle sorte que l'étude de la solubilité d'un corps inconnu dans des solvants de constitution connue devint un nouveau moyen, toujours le bienvenu, d'en distinguer les isomères. Le travail, déjà assez considérable, exécuté sous sa direction par Lebrun en 1930 n'a pas conduit à une réponse satisfaisante à la question, et semble montrer qu'en tout cas la réponse ne sera pas simple; il n'a porté que sur 12 groupes de 4 substances, et devra être étendu à un plus grand nombre.

Une autre recherche du même groupe a donné, en quelque sorte accessoirement, un résultat curieux. Le brome se fixe à la lumière sur le bichlorure d'acétylène, d'ailleurs avec une vitesse différente pour chaque isomère. Si l'on pense à la généralité de l'emploi du brome pour saturer les doubles liaisons, on est tenté de croire que cette réaction d'addition est peu sensible à des influences extérieures. Au contraire, la vitesse de réaction est diminuée par l'oxygène à un degré extraordinaire. Il en reste assez dans l'azote spécialement purifié pour réduire la vitesse à 1/5; et elle est réduite à 1/500 dans l'oxygène pur. Ce gaz est donc ici un véritable poison, un *antichlore* suivant la terminologie que Moureu et Dufraisse ont créée pour leurs antioxygènes.

Tout ceci n'épuisait pas l'intérêt de l'étude des hydrocarbures. Certains de ces corps sont assez stables pour pouvoir être conservés; d'autres tels que le 1.3-diméthylcyclopentane, bien qu'ils soient des carbures saturés, s'oxydent spontanément à la température du laboratoire et à la lumière diffuse. Un échantillon de ce corps conservé depuis quelque temps au laboratoire sans précaution spéciale, et en apparence inaltéré, avait donné un chiffre anormal pour la température critique de dissolution; Chavanne reconnut ainsi qu'il s'était oxydé, nouvel exemple des services rendus par la méthode de Léon Crismer. L'étude méthodique d'une série de carbures saturés analogues, généralement produits par synthèse, montra que cette propriété anormale s'observait assez fréquemment, bien qu'avec de grandes différences d'un hydrocarbure à l'autre. Quelquefois, la tendance à l'oxydation est tellement grande qu'il ne reste, dans l'atmosphère, avec laquelle on a laissé l'hydrocarbure en contact, que quelques millièmes d'oxygène. Les produits complexes de l'oxydation contiennent, à côté de dérivés paraissant provenir d'une réaction normale, ou tout au moins vraisemblable — aldéhydes et cétones, quelquefois préparés ainsi pour la première fois — des produits de combustion complète que l'on ne s'attendait guère à trouver, tels que l'acide carbonique; et, chose plus curieuse encore, de l'hydrogène libre, d'ailleurs toujours en petite quantité. La réaction est très compliquée et son analyse est inabordable; tout ce qu'on peut dire est qu'il y a au début formation d'un peroxyde assez stable, ce qui établit une parenté inattendue avec certaines oxydations biologiques. L'action de l'oxygène est très fortement accélérée par des catalyseurs à base de fer, cuivre, manganèse et surtout cobalt.

Pour tous ces travaux Chavanne a eu de nombreux collaborateurs, parmi lesquels il faut citer en première ligne M^{lle} van Risseghem. Il est à craindre que leur œuvre commune n'ait pas attiré l'attention autant qu'il aurait été juste. A l'un des conseils de Chimie Solvay, consacré précisément en 1934 à l'oxydation sous toutes ses formes, un rapport fut présenté sur les questions que Chavanne venait de traiter brillamment en plus de quinze mémoires, et son nom même n'y était pas cité. Avec sa courtoisie ordinaire, il ne fit aucune observation et accepta d'être laissé dans

l'ombre. Peut-être aurait-il fallu publier aussi dans un périodique à très grand tirage; d'autres n'y auraient pas manqué. Mais Chavanne estimait qu'il était de son devoir — et pour lui le mot avait un sens précis — de réserver ses publications au pays qui lui donnait ses moyens de travail, c'est-à-dire ici au *Bulletin de la Société chimique de Belgique*, et en second lieu aux bulletins des sociétés françaises. Le même sentiment du devoir fit que, pendant très longtemps, il se refusa à mettre son nom sur les travaux faits dans son laboratoire, se contentant des quelques lignes de remerciements qui sont d'usage à la fin et qui sont un maigre dédommagement pour tout le temps et la force dépensés. Un désintéressement de ce genre n'est pas commun, et les choses sont si curieusement arrangées qu'il présente en fin de compte de sérieux inconvénients d'ordre général, que ne compense aucun avantage.

Si à courte distance (car le rapport dont il vient d'être question ne venait pas de loin) son travail paraissait ignoré, en pays plus lointain il était justement estimé, et pendant bien des années Chavanne a travaillé en liaison avec le *Petroleum Institute* américain. C'est qu'en effet les anomalies constatées dans l'oxydation des hydrocarbures n'avaient pas seulement un intérêt théorique. On sait que la combustion des carburants dans les moteurs à explosion met en jeu des différences dans le mode d'oxydation qui se traduisent par les variations de l'indice d'octane, et qu'il est naturel de rapprocher des différences analogues constatées dans d'autres conditions. Chavanne s'était lancé sur cette voie, à laquelle le préparaient toutes les synthèses faites sous sa direction. Dès mai 1940, l'Université de Bruxelles étant fermée, il était venu à Paris et s'était mis en rapport avec le Centre de la Recherche scientifique appliquée, en vue de poursuivre ses études sur les essences. Il aurait été heureux de pouvoir de cette manière servir son pays, comme il l'avait fait 25 ans auparavant et non sans éclat : puisque, parti comme sergent de territoriale, il était revenu sous-lieutenant avec deux citations, l'une pour sa « belle conduite au feu » en décembre 1914, époque où l'on n'était pas prodigue de cet honneur, l'autre « pour son dévouement et sa compétence » en octobre 1915. Mais cette joie lui fut refusée, car ses démarches répétées restèrent sans réponse. D'autres démarches en vue de revenir en Belgique pour y reprendre ses occupations furent pendant longtemps vaines aussi. Toutes les angoisses de cette période lui furent particulièrement cruelles. Parti de Bruxelles en mai 1940, dans un très mauvais état de santé, il ne connut plus guère que quelques périodes de rémission, à l'issue desquelles son état s'aggravait sans remède. Les derniers mois de sa vie furent très sombres; éclairés cependant par les amitiés dévouées qu'il avait su s'attirer et qui s'exprimèrent, dans son entourage immédiat, par un admirable dévouement. On put enfin le ramener à Bruxelles; mais ce n'était plus qu'un mourant, et il cessa de souffrir deux semaines après son retour. Sa femme l'avait précédé dans la tombe, et pour leurs amis il est dur de penser que tous deux ont connu de grandes souffrances, après une vie sans reproche et à bien des égards exemplaire.

RELATIONS

ENTRE

LA STRUCTURE, LA RÉACTIVITÉ CHIMIQUE

ET

L'ABSORPTION DES CORPS ORGANIQUES

(PREMIÈRE PARTIE)

Exposé d'ensemble fait devant la Société Chimique, le 12 Juin 1942,

par M^{me} RAMART-LUCAS

Le développement prodigieux de la chimie organique depuis moins d'un siècle est dû à la fois aux découvertes des méthodes de synthèse et à la connaissance de plus en plus précise de la structure des molécules. Il est à penser qu'aucun progrès important ne peut être réalisé dans le domaine de la chimie organique, sans nouvelles découvertes concernant les relations entre la structure des corps et leur comportement tant physique que chimique.

On comprend l'importance que présente la connaissance de la structure des molécules, étant donné que toutes leurs propriétés : physiques, chimiques, physiologiques, énergie interne..., se trouvent fixées par la façon dont les atomes sont assemblés pour former l'édifice moléculaire.

Or, pour représenter communément la structure des corps organiques, on utilise des schémas, le plus souvent plans, qui mettent seulement en évidence la nature des atomes présents, la façon dont ils sont enchaînés les uns aux autres et les directions des liens valentiels issus d'un même atome.

De tels schémas, dont l'établissement n'a pas demandé moins de cinquante années d'efforts aux grands chimistes du siècle dernier, permettent de reconnaître la présence, dans la molécule, des groupes fonctionnels à réactions caractéristiques, leurs positions sur le squelette carboné et enfin de prévoir l'existence de certains stéréoisomères.

Il s'ensuit, que l'examen de ces schémas suggère seulement les possibilités chimiques et physiques correspondant aux propriétés « limites » de chacune des fonctions présentes, c'est-à-dire sensiblement, comme nous le verrons, aux propriétés que possède cette fonction (soit A) à partir du troisième terme d'une série homologue à chaîne normale A. $(CH_2)_nCH_3$.

Mais cette suggestion ne tient pas compte de ce que les interactions qui s'exercent entre les atomes ou les radicaux à l'intérieur de la molécule, les variations dans la valeur normale des angles valentiels, la disposition spatiale des atomes et la forme des molécules, sont susceptibles de modifier le comportement chimique « limite » des fonctions à tel point que les vitesses de leurs réactions deviennent parfois si faibles que ces réactions ne sont plus décelables. Par contre, il arrive que d'autres possibilités chimiques, qui ne peuvent être prévues d'après les formules, apparaissent (mobilité particulière de certains atomes, apparition de formes isomères ayant des fonctions différentes, aptitude à subir des transpositions intramoléculaires...).

On conçoit, d'après cela, que tous les procédés qui permettent, d'une part, de déterminer le mode d'enchaînement des atomes dans la molécule et, d'autre part, de connaître les influences réciproques qui s'exercent entre les éléments ou les radicaux qui forment la molécule, doivent conduire à une connaissance plus large des possibilités de métamorphose des substances et à la découverte des structures encore ignorées.

Parmi les procédés physiques utilisés jusqu'ici pour de telles recherches, l'analyse spectrale, et plus particulièrement l'absorption de la lumière, est celui qui, par les résultats si importants déjà obtenus, se révèle comme étant le plus riche de conséquences pour les fins envisagées.

Les physiciens ont démontré que les atomes sont comme des systèmes plané-

taires formés d'un noyau positif dans lequel se trouve concentrée presque toute la masse de l'atome. Autour de ce noyau, lui-même assez complexe (formé de neutrons, de protons), chargé positivement, se trouvent répartis, à de grandes distances, et suivant différents niveaux d'énergie, des électrons de charge totale équivalente et dont le nombre est égal au numéro atomique.

On sait aussi que la partie profonde du cortège électronique d'un atome n'est pas sensiblement modifiée par sa combinaison avec d'autres éléments; les bandes d'absorption ou d'émission des rayons X de ces niveaux sont en effet sensiblement les mêmes dans les divers composés où cet atome se trouve engagé.

On peut donc en déduire, que ce sont les électrons de valence qui, à la fois, unissent les atomes dans la molécule et sont responsables du comportement chimique de ces atomes.

Par ailleurs on admet, depuis que la nature électromagnétique de la lumière est connue, que les molécules peuvent fonctionner comme des oscillateurs électriques capables d'entrer en résonance avec les ondes qui passent. On a également admis que l'énergie lumineuse possède une structure granulaire et que toute lumière simple se trouve constituée par des ondes sans énergie, guidant des grains de lumière ou *photons*, dont chacun se trouve accordé pour une fréquence déterminée.

On pense par suite que l'absorption se fait par résonance entre des photons de fréquence donnée et des molécules possédant des oscillateurs capables d'entrer en résonance avec les ondes qui guident ces photons et que, dans l'ultra violet et le visible, l'absorption des corps est produite par les vibrateurs électroniques que constituent les électrons périphériques des atomes.

En définitive, il semble établi que, dans l'ultra-violet et le visible, l'absorption ainsi que le comportement chimique des atomes, sont conditionnés par les électrons de valence.

Il s'ensuit que toute modification dans les périodes de vibration des électrons, des atomes présents dans une molécule, provoquée soit par un couplage de ces vibrateurs, soit par un changement dans leurs orbites, doit avoir une répercussion à la fois sur le comportement chimique de cette molécule et sur ses absorptions ultra-violettes et visible. D'après cela la connaissance des spectres des corps doit permettre de prévoir leurs possibilités chimiques.

Bien que l'on ait depuis longtemps pensé que les propriétés chimiques et l'absorption sont étroitement liées, la question de ces relations n'avait jusqu'en ces dernières années, été abordée que dans quelques cas particuliers et les lois qui avaient été énoncées ne se sont pas trouvées vérifiées.

Staudinger (1) ayant en 1912 étudié les propriétés spectrales de quelques dicétones, thiocétones, cétènes..., formula l'énoncé suivant: *Toute substitution chimique qui déplace les bandes d'absorption vers le rouge diminue l'état de saturation de la molécule.*

L'année suivante V. Henri (2) énonça une loi qu'il désigna comme « loi de labilité chimique », et à laquelle il donna, en 1919 (3) la forme suivante: *Les corps organiques qui réagissent le plus facilement, qui sont les plus instables, possèdent les bandes d'absorption les plus fortes.*

Ces deux énoncés furent critiqués par divers savants et, en particulier, par Radulescu (4) qui démontra qu'elles sont en contradiction fréquente avec l'expérience. J'ai, de mon côté (5), montré qu'aucun d'eux ne peut être retenu.

A la suite de recherches concernant les spectres d'absorption de corps isomères transformables l'un en l'autre par la chaleur, je rappelle la relation entre absorption et stabilité chimique que j'ai donnée en 1927 sous la forme suivante (6):

Quand deux substances A et A' peuvent se transformer l'une en l'autre par la chaleur, la vitesse de transformation sera plus grande dans le sens A → A' si, pour une même valeur du coefficient d'absorption, la fréquence correspondant à A' est plus faible que celle de A ou, plus brièvement, si la branche ascendante de la courbe d'absorption de A' est située plus près du rouge que celle qui correspond à A.

Non seulement cette règle s'est toujours trouvée vérifiée jusqu'ici, mais encore elle m'a permis de prévoir un certain nombre de transpositions qui n'étaient pas encore connues.

Enfin, à la suite de recherches concernant les relations entre la réactivité des molécules organiques et leurs spectres d'absorption j'ai proposé l'énoncé suivant (7):

Si dans diverses molécules, par ailleurs absolument quelconques, un groupe fonctionnel A introduit la même couleur, cela signifie qu'il a dans chacune de ces molécules le même état intérieur, donc la même réactivité chimique vis-à-vis d'un autre groupe B porté sur une molécule voisine. Cela signifie en particulier que, pour une réaction d'un type donné, la variation d'énergie interne est la même, ainsi que les vitesses de réaction de A sur B.

Comme conséquence de ce qui précède, on est conduit à penser: *qu'à toute modification de l'absorption qu'un groupe fonctionnel introduit dans une molécule correspond une variation dans son énergie interne et dans ses vitesses de réaction.*

Ainsi que nous le verrons, cet énoncé s'est trouvé vérifié toutes les fois qu'il a été soumis au contrôle expérimental, non seulement dans le cas de fonctions simples

mais encore dans celui de groupes complexes formés de plusieurs fonctions simples liées directement. Tout changement introduit sur l'une de ces fonctions, qui a pour conséquence une modification d'absorption, est accompagné d'une variation dans le comportement chimique de chacune des fonctions présentes.

Dans ce qui va suivre, je montrerai comment l'étude des spectres d'absorption de corps à structure simple n'absorbant pas dans le visible, m'a permis d'établir des règles concernant les relations entre la structure, la réactivité chimique et l'absorption dans les séries homologues à chaîne normale de formule $A.(CH_2)^n.CH_3$ et $A.(CH_2)^n.B$ (A et B étant des groupes fonctionnels simples ou complexes).

Le parallélisme qui existe entre la réactivité des molécules et leurs spectres sera ainsi mis en évidence de façon frappante. De plus, l'étude des phénomènes montrera que, parmi les causes capables de modifier l'absorption, il y a surtout lieu de considérer les influences mutuelles ou « couplages » qui s'exercent entre les atomes ou les radicaux lorsqu'ils se trouvent au voisinage l'un de l'autre soit sur la chaîne carbonée, soit encore dans l'espace si, tout en se trouvant éloignés sur cette chaîne, ils viennent à proximité l'un de l'autre par suite d'un enroulement de la molécule.

J'exposerai ensuite comment il m'a été possible de mettre en évidence qu'une variation dans la valeur normale des angles valentiels est également susceptible de provoquer des changements d'absorption considérables.

Enfin, je discuterai les conséquences qu'il est possible de dégager actuellement des faits observés en ce qui concerne les relations entre la structure et la réactivité chimique des molécules d'après leurs spectres d'absorption.

ABSORPTION ET RÉACTIVITÉ CHIMIQUE DANS LES SÉRIES HOMOLOGUES.

Absorption dans les séries $A.(CH_2)^n.CH_3$.

Rappelons que dans les régions ultraviolette et visible, qui nous intéressent plus particulièrement, régions pour lesquelles les carbures d'hydrogène saturés sont transparents jusqu'au delà de 1900 Å, on peut donner la définition suivante du chromophore : *c'est un atome ou un groupe d'atomes tel que, si on l'introduit dans un carbure saturé, la molécule résultante est colorée* (8).

Or l'expérience a montré que tous les atomes ou les radicaux qui, en chimie organique constituent des fonctions, communiquent une absorption aux carbures saturés. *Il en résulte que toutes les fonctions organiques doivent être considérées comme des chromophores.*

Rappelons également que l'on ne peut parler de la « couleur » propre d'un chromophore car elle ne dépend pas seulement des atomes qui le constitue et de la façon dont ils sont liés, mais aussi des atomes ou des radicaux auxquels il est uni.

D'après un énoncé de V. Henri (9), la courbe d'absorption des mono acides et des alcools de la série grasse à chaîne normale se déplace régulièrement vers les grandes longueurs d'onde, quand on passe d'un composé à son homologue supérieur.

Cet énoncé ne peut être retenu. Comme il eut été logique de le prévoir, sachant que les carbures d'hydrogène sont transparents dans tout l'ultra-violet moyen, l'absorption produite par l'allongement de la chaîne devient rapidement négligeable, à mesure que l'on monte dans la série.

En effet, ainsi que nous le verrons par la suite, lorsque deux atomes ou deux groupes d'atomes sont liés directement, l'influence mutuelle qu'ils exercent se traduit, en général, par une modification de l'absorption qu'ils communiquent à des molécules dans lesquelles ils sont isolés. Cette interaction décroît rapidement lorsque ces atomes ou ces groupes d'atomes sont séparés par un puis par deux carbones méthaniques. Si, par exemple, dans HCOOH on remplace l'H par CH₃, pour former CH₃-COOH on conçoit que cette transformation soit accompagnée d'un changement d'absorption, mais lorsque l'on passe de l'acide acétique à son homologue supérieur, il est à prévoir que l'effet de la substitution est très faible et que, par la suite, aucun changement d'absorption notable ne doit se produire quand on passe d'un terme à son homologue.

C'est effectivement ce que l'expérience a permis de vérifier dans un grand nombre de séries homologues.

Déjà à la suite de mesures qualitatives, effectuées par Hantzsch (10) sur quelques acides de la série grasse, par Ley (11) sur des amines, par Rice (12) sur les méthylcétones CH₃.(CH₂)ⁿ.CO.CH₃, ces auteurs avaient constaté que l'absorption varie peu à mesure que l'on monte dans la série, mais ils n'avaient donné aucune conclusion d'ordre général. Le tableau I contient les positions des maxima d'absorption des méthylcétones d'après Rice. On voit qu'à partir du troisième terme, pour un même solvant, la position du maximum ne varie pratiquement pas.

TABLEAU I.

Substances	λ max.		
	H ₂ O	Alcool	Hexane
CH ₃ .CO.CH ₃	2.640 Å	2.720 Å	2.790 Å
CH ₃ .CH ₂ .CO.CH ₃	2.665	2.727	2.800
CH ₃ .(CH ₂) ₂ .CO.CH ₃	2.690	2.765	2.815
CH ₃ .(CH ₂) ₃ .CO.CH ₃	2.700	2.765	2.815
CH ₃ .(CH ₂) ₄ .CO.CH ₃	2.700	2.765	2.815
CH ₃ .(CH ₂) ₅ .CO.CH ₃	2.700	2.765	2.815

(Rice).

Ayant effectué ou dirigé (13) (14) (15) (16) des recherches sur l'absorption de substances ayant la formule A.(CH₂)ⁿ.CH₃ (A = —COOH, —CONH₂, —NH₂, >C = N.OH, C₆H₅.CH = CH-, C₆H₅CO. . .) il m'a été possible de montrer que, dans de telles séries, à partir du troisième terme, tous les homologues ont sensiblement la même absorption comme on peut le voir sur les figures 1, 2, 3, 4, 10 sur lesquelles sont tracées les courbes d'absorption de quelques termes de chacune des séries des acides (fig. 1), des amides (fig. 2), des amines (fig. 3), des oximes (fig. 4) et des alcoylstyrolènes C₆H₅.CH = CH.(CH₂)ⁿ.CH₃ (fig. 10).

En définitive, dans une série homologue à chaîne normale, ne contenant qu'une fonction, tous les homologues à partir du troisième terme, ont pratiquement la même absorption, laquelle peut être définie comme étant l'absorption « limite » de la fonction présente.

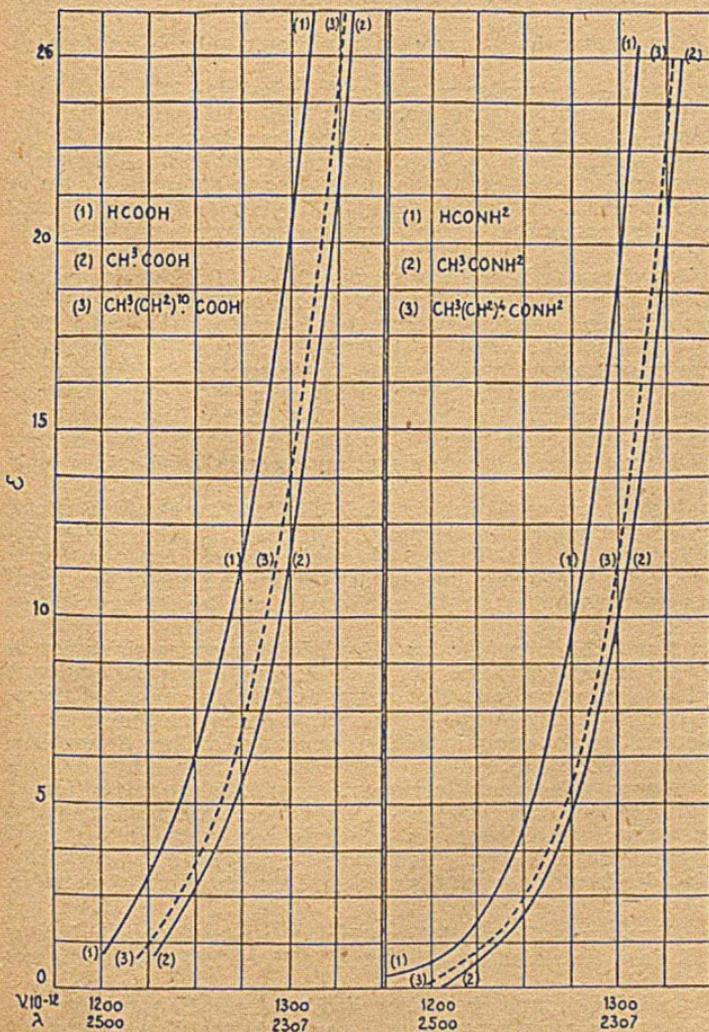


FIG. 1.

FIG. 2.

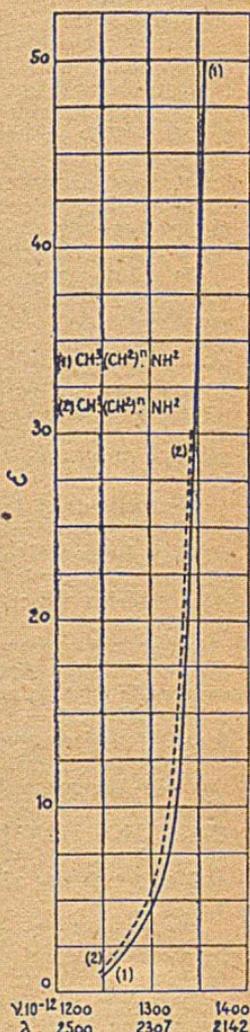


FIG. 3.

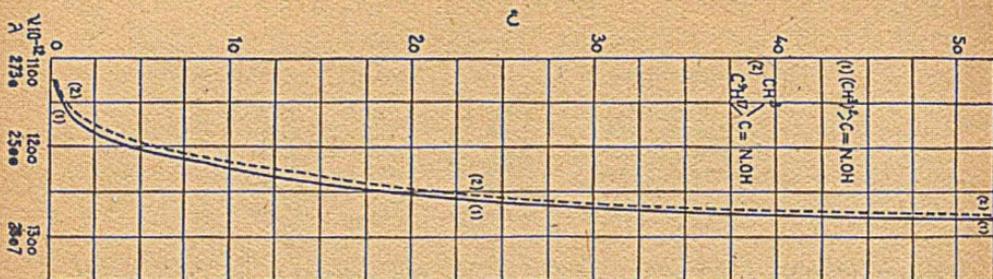


FIG. 4.

Réactivité chimique dans les séries $A.(CH_2)_n.CH^*$.

Si l'hypothèse d'après laquelle l'état intérieur d'un groupe fonctionnel est le même, lorsqu'il introduit une même absorption dans une molécule est exacte, toutes les propriétés qui dépendent de cet état intérieur en particulier, *les vitesses de réaction, les énergies de réaction, ainsi que les énergies d'activation*, doivent être sensiblement constantes dans une série homologue à chaîne normale à partir du troisième terme.

Or, les résultats expérimentaux obtenus par de nombreux auteurs confirment entièrement cette hypothèse.

Parmi ces recherches, il convient de citer celles de Menshutkine (17) qui, ayant mesuré les vitesses d'éthérisation d'alcools primaires $CH_3, (CH_2)_n OH$ en tubes scellés à 155° , constate que, à partir de l'alcool éthylique, les vitesses et les limites d'éthérisation restent constantes (voir fig. 5). Ce même savant (18) a également montré que les vitesses avec lesquelles les amines primaires se combinent avec le bromure d'allyle sont sensiblement les mêmes depuis l'éthylamine jusqu'à l'hexylamine (voir fig. 6) et qu'enfin ces amines primaires réagissent avec la même vitesse sur l'anhydride acétique.

De même, la mesure des vitesses d'éthérisation par $CH_3.OH$ à 15° , en prenant ClH comme catalyseur, effectuée sur les acides gras par Sudborough et Gittins (19), montre que de l'acide propionique à l'acide stéarique tous les acides ont sensiblement les mêmes constantes d'éthérisation. Cette fixité dans les vitesses d'éthérisation de ces acides est encore plus frappante si, comme l'ont montré Sudborough et Bhide (20), au lieu de calculer les constantes de vitesse par la formule classique on les calcule en utilisant la formule de Goldschmidt et Udby (21). Enfin, les vitesses d'éthérisation de ces acides par la méthode directe, mesurées par Michael (22), ont donné des résultats qui conduisent aux mêmes conclusions (voir fig. 8).

Les moyennes des mesures faites par Petrenko-Kristchenko (23) et par Ruzicka avec Buijs (24) sur les vitesses d'oximation des méthylcétones $CH_3, (CH_2)_n.CO.CH_3$, et des dialcoylcétones $CH_3, (CH_2)_n.CO.(CH_2)_n.CH_3$, sont représentées par le graphique tracé sur la figure 7. On voit que, pour tous les termes de l'une et de l'autre de ces séries, les cétones pour lesquelles n est supérieur à 1 ont les mêmes vitesses de réaction.

En ce qui concerne la réactivité de la fonction éthylénique dans les séries homologues, on peut signaler les recherches de S. Reich et R. van Wijck (25) qui ont mesuré la vitesse avec laquelle le brome se fixe sur cette fonction dans les styrolènes $C_6H_5, CH = CH R$ et ont constaté que la proportion de brome fixé, dans un temps donné est sensiblement la même pour le méthyl-, le propyl- et l'hexylstyrolène.

Enfin je citerai, comme particulièrement intéressantes, les recherches de Calvet (26) concernant les mesures de saponification, d'énergie de saponification et d'énergie d'hydrolyse qu'il a effectuées sur les six premiers termes des amides $CH_3, (CH_2)_n.CONH_2$. Les résultats obtenus sont résumés par le graphique tracé sur la figure 9. On voit qu'à partir du terme pour lequel n est égal à 2, les vitesses et les énergies de réaction des homologues supérieurs sont sensiblement constantes.

En résumé: *le parallélisme prévu entre l'absorption et la réactivité chimique se trouve entièrement vérifié dans les séries homologues $A.(CH_2)_n.CH_3$, que A soit une fonction simple ou complexe.*

De même que l'on a considéré comme absorption *limite* l'absorption qu'introduit un groupe fonctionnel dans une série homologue à partir du troisième terme, de même, on peut considérer comme caractères chimiques *limites* ceux que cette fonction possède dans une telle série à partir du troisième terme.

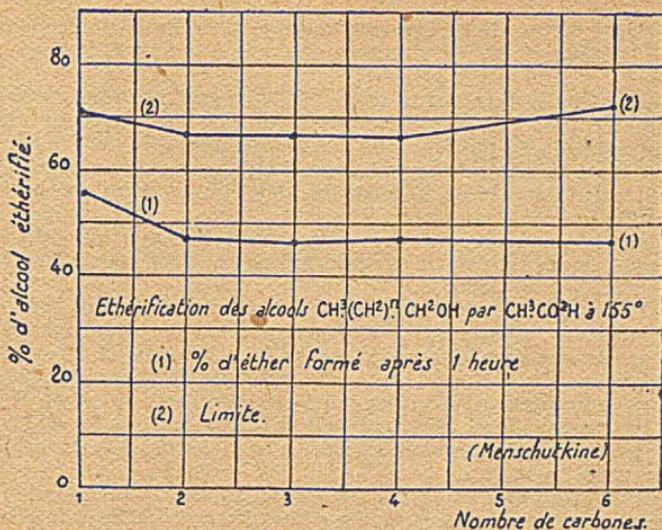


FIG. 5.

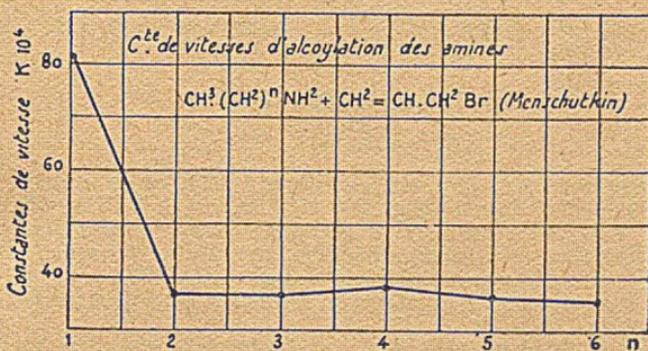


FIG. 6.

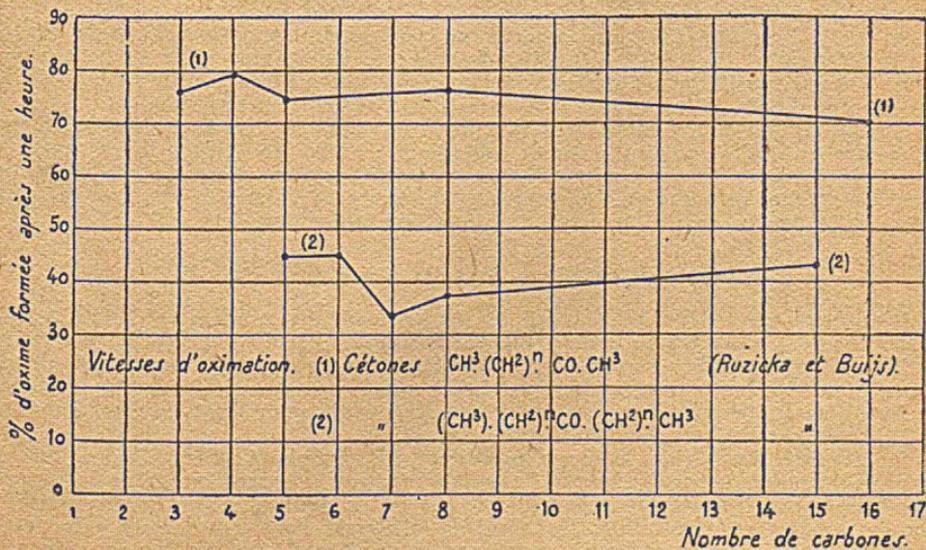


FIG. 7.

Absorption dans les séries A. (CH₂)ⁿ. B.

L'étude de l'absorption de quelques composés possédant deux groupes fonctionnels a conduit V. Henri (27) à donner un énoncé qui a été assez fréquemment invoqué :

« Lorsque la molécule d'un corps contient deux groupes chromophores, ce corps possède les bandes d'absorption caractéristiques de ces chromophores; s'ils sont voisins dans la molécule, la position des bandes est déplacée vers le rouge, l'intensité de l'absorption n'étant que faiblement modifiée; si ces chromophores sont éloignés l'un de l'autre dans la molécule, la position des bandes n'est pas modifiée mais la valeur de l'absorption est augmentée. »

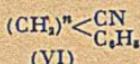
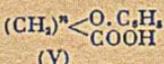
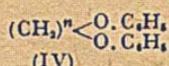
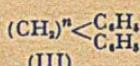
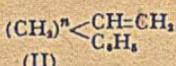
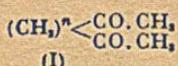
A la suite de nombreuses recherches concernant l'absorption de telles séries j'ai pu établir que cet énoncé doit être abandonné et que l'on peut admettre les conclusions suivantes (28) (29) (30) :

1° Si A et B sont liés directement ($n = 0$), le spectre de la molécule A.B, par suite de l'influence mutuelle qu'exercent A et B, diffère en général profondément de celui qui résulterait de la superposition des spectres « limites » de A et de B. On observe souvent un élargissement des bandes et une augmentation considérable de l'intensité d'absorption par comparaison avec les spectres « limites » de A et B;

2° Lorsque les chromophores sont fixés sur le même carbone ($n = 1$) ils reprennent en partie leur individualité et, dans le spectre de la molécule, on retrouve plus ou moins modifiés les spectres de A et B;

3° Quand deux groupes CH₂ séparent les fonctions, l'absorption de la molécule coïncide le plus souvent avec la somme des absorptions « limites » de A et de B et tous les homologues supérieurs ont généralement le même spectre.

Ces règles se sont trouvées vérifiées pour de nombreuses séries parmi lesquelles on peut citer :



A titre d'exemple on trouvera sur les figures 10, 11, 12 les courbes d'absorption de quelques termes des séries II (fig. 10), III (fig. 11) et VI (fig. 12).

En définitive, pour toutes ces séries, l'absorption « limite » est atteinte dès que $n = 2$ et coïncide sensiblement avec la superposition des spectres « limites » de A et B. Il s'ensuit que, si aucun phénomène tel qu'un changement de structure ou de forme de la molécule ne se produit, tous les termes pour lesquels n est supérieur à 2 doivent avoir la même absorption.

L'expérience a montré que tel n'est pas toujours le cas. J'ai en effet constaté avec J. Hoch (29) que, pour les acides C₆H₅.(CH₂)ⁿ.COOH l'absorption, ayant cessé de varier pour les acides phénylpropioniques et phénylbutyrique, change de façon nette pour le phénylhexanoïque (voir sur la fig. 13 les courbes de ces substances en solution alcoolique).

Avec L. Labaune (31) j'ai observé un phénomène analogue dans le cas des phénylcétone C₆H₅.(CH₂)ⁿ.CO.CH₃. Ici encore, les termes pour lesquels $n = 3$ et $n = 4$ ont sensiblement le même spectre, mais lorsque cinq groupes CH₂ séparent les chromophores, il se produit une variation d'absorption appréciable.

Comme aucun changement de structure n'est dans ces cas à envisager, on peut admettre qu'il s'est produit soit un « couplage » entre les chromophores qui, bien que très distants sur la chaîne, se sont rapprochés dans l'espace par attraction électrostatique, soit encore une modification dans la valeur des angles valentiels provoquée par ce rapprochement des fonctions présentes.

Réactivité chimique dans les séries A. (CH₂)ⁿ. B.

D'après ce qui vient d'être exposé, on peut prévoir que, pour $n = 0$, la réactivité chimique de A et de B sera le plus souvent très différente de leur réactivité « limite » qu'ils atteindront dès que deux groupes CH₂ les sépareront. En sorte que, comme dans le cas de l'absorption, si aucun changement, soit dans la structure, soit dans la forme des molécules ne se produit, tous les termes pour lesquels n est supérieur à 2 doivent avoir les mêmes vitesses de réaction.

Le nombre des séries de corps possédant la formule A.(CH₂)ⁿ.B qui ont été étudiés du point de vue de leurs vitesses de réaction est assez important mais celui des termes sur lesquels les mesures ont été faites dans chacune de ces séries est souvent restreint. Toutefois, les résultats obtenus sont assez nets pour qu'ils puissent constituer un contrôle expérimental des hypothèses émises concernant le parallélisme entre l'absorption et la réactivité.

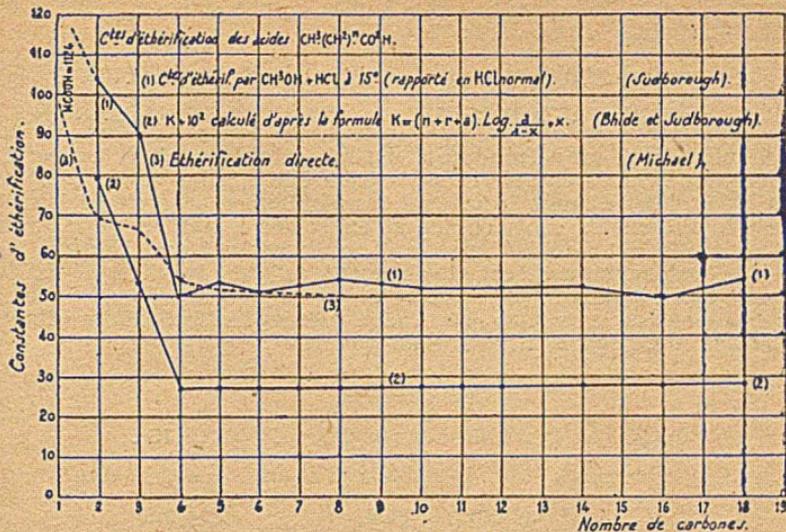


FIG. 8.

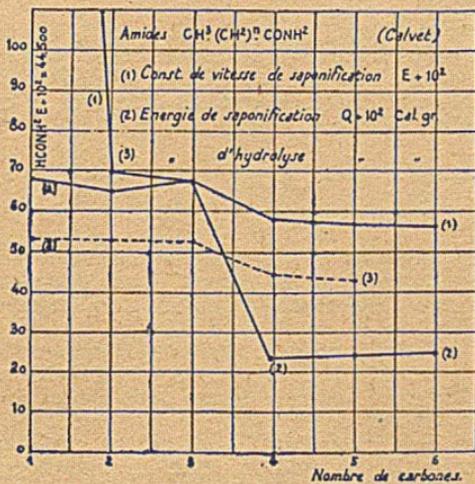


FIG. 9.

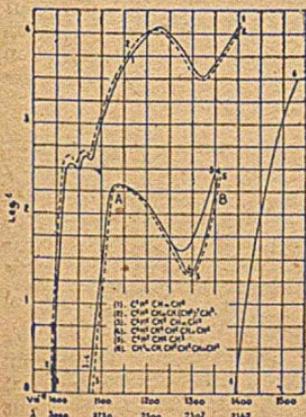


FIG. 10.

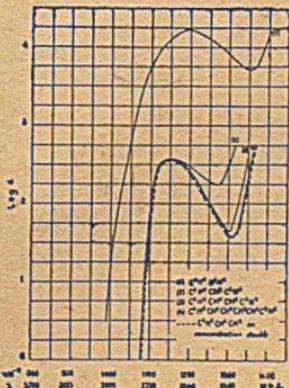


FIG. 11.

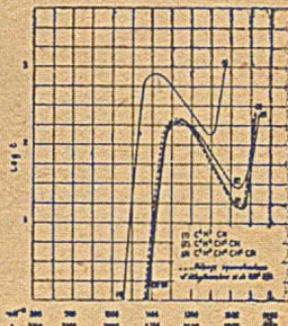
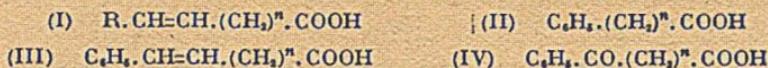


FIG. 12.

Sudborough et ses collaborateurs (32) ont effectué une série de recherches sur les vitesses d'estérification des acides :



par l'alcool méthylique en prenant ClH comme catalyseur, à la température de 15°. Les nombres trouvés ont été corrigés pour ClH normal et les constantes de vitesse ont été établies d'après la formule des réactions monomoléculaires.

Les résultats obtenus en ce qui concerne les acides I montrent qu'à partir du terme pour lequel n est égal à 2 tous les homologues ont sensiblement la même vitesse d'estérification, laquelle est sensiblement celle de la vitesse « limite » des acides saturés correspondants (voir fig. 16).

Pour ce qui concerne les acides (III) : leur vitesse l'estérification « limite » est atteinte dès que n est égal à 2 (voir le tableau II).

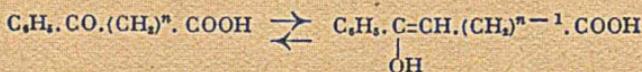
TABLEAU II.

Constantes d'estérification par $\text{CH}_3\text{.OH} + \text{ClH}$ à 15°.

Substances	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$
$\text{CH}_3\text{.(CH}_2\text{)}^n\text{.COOH}$	91,9		$62 \pm 2,5$	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{.(CH}_2\text{)}^n\text{.COOH}$	50,5	47,3	56,3	39,5
$\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH=CH.(CH}_2\text{)}^n\text{.COOH}$	86,6	48,7	—	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{.CO.(CH}_2\text{)}^n\text{.COOH}$	24,4	28,2	53,9	

(Sudborough)

La constante « limite » d'estérification des acides cétoniques (qui est sensiblement la même que celle des acides $\text{CH}_3\text{.(CH}_2\text{)}^n\text{.COOH}$, n'est atteinte que pour $n = 3$. Pour expliquer ce fait on peut admettre que ces composés se trouvent en équilibre sous les deux formes cétone -énol :



En sorte que si trois groupes CH_2 séparent les chromophores dans la cétone, il n'en existe qu'un dans l'énol correspondant. C'est donc en réalité pour cette valeur de n que le mélange des formes en équilibre doit normalement posséder sa réactivité chimique « limite ».

La vitesse « limite » d'estérification des acides (II) est sensiblement atteinte dès le premier terme (voir le tableau II). Par la suite cette vitesse ne reste pas constante elle est un peu plus élevée pour le terme dans lequel $n = 3$ et notablement plus faible lorsque n est égal à 4.

Le fait que la vitesse d'estérification de ces acides, après avoir cessé de varier pour deux termes consécutifs, se modifie pour les homologues supérieur est à rapprocher de ce qui a été observé lors de leur analyse spectrale. L'explication proposée pour justifier l'anomalie de l'absorption de ces acides est valable pour rendre compte des variations de réactivité.

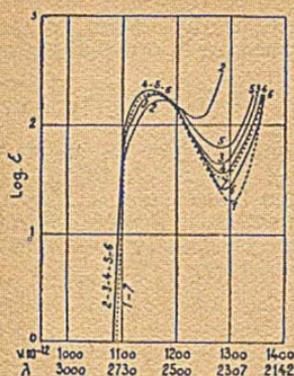
L'estérification par l'alcool absolu à 100° sans catalyseur a été mesurée par Van Cowenberghé (33) pour les acides (II) et (VI) et par Sordes (34) pour les acides méesityléniqes (V).



Les résultats obtenus (voir le graphique tracé sur la fig. 14) montrent que pour $n = 2$ ces acides ont sensiblement la même réactivité qui peut être considérée comme étant leur réactivité « limite » dans les conditions de l'expérience. Par la suite la vitesse de réaction diminue, surtout pour l'acide méesitylpropionique.

Comme on ne trouve dans les spectres des acides (V) aucune variation d'absorption susceptible de justifier un changement dans l'état intérieur de ces composés, on est conduit à supposer que, par suite d'un enroulement de la molécule, la fonction acide se trouve protégée par le noyau aromatique contre l'approche des molécules voisines.

Les recherches de Palomaa (35) sur l'estérification de divers acides possédant une seconde fonction dans leur molécule, et sur l'hydrolyse de leurs éthers permettent de faire quelques remarques du point de vue qui nous intéresse. C'est ainsi que Palomaa, ayant mesuré les vitesses d'hydrolyse des diéthers méthyliques (VII) ainsi que les vitesses d'estérification des acides correspondants (dans



Acides $C_6H_5 \cdot (CH_2)_n \cdot CO_2H$.

(2) $n = 1$; (3) $n = 2$; (4) $n = 5$;

(5) $n = 5$; (6) $n = 6$.

$C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 + CH_2 \cdot CO_2H$:

(1) dans l'alcool; (7) dans l'hexane.

FIG. 13.

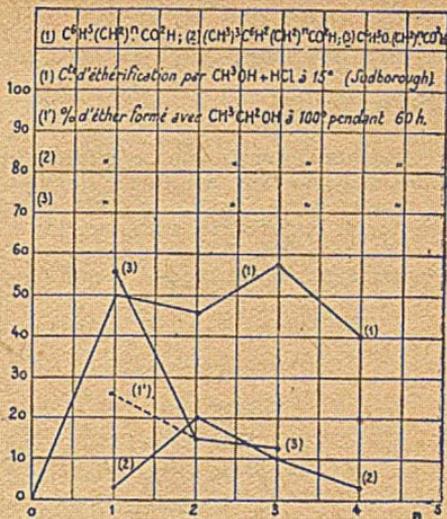
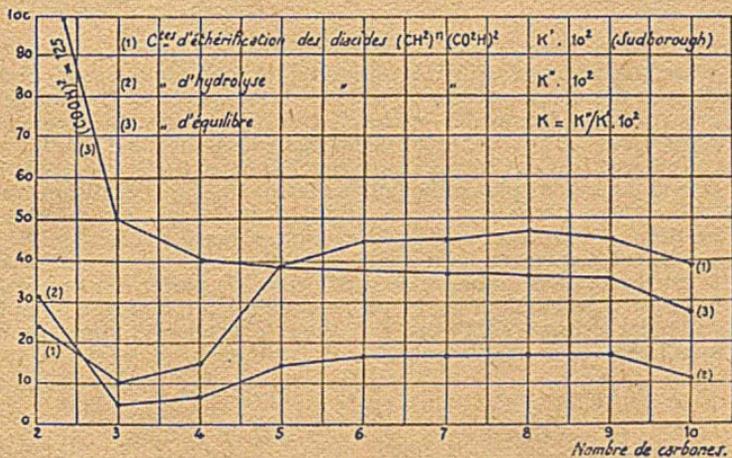


FIG. 14.



Note 2. — Lire: d'hydrolyse des diesters $(CH_2)_n(CO_2CH_3)_2$

FIG. 15.

Etherification des acides $R \cdot CH = CH \cdot (CH_2)_n \cdot CO_2H$.

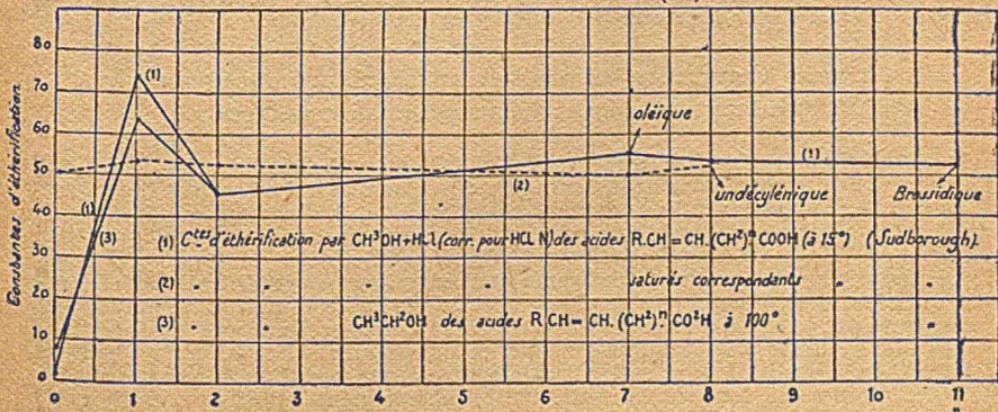
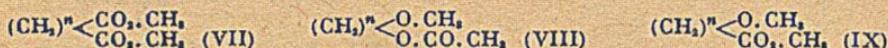


FIG. 16.

l'alcool méthylique en présence de HCl, à 25°), note que les constantes de vitesse d'hydrolyse des éthers, et d'estérification des acides sont pratiquement les mêmes à partir du terme pour lequel $n = 3$ (voir le graphique tracé sur la figure 15).



Les résultats obtenus par ce même auteur en saponifiant, par les alcalis, les esters des alcools et des acides méthoxylés (36) (VIII) et (IX) montrent ici encore que, quand on passe du terme pour lequel $n = 1$ à son homologue, la réactivité varie de façon importante, mais que les constantes de vitesse (calculées d'après la formule des réactions bimoléculaires) sont sensiblement les mêmes pour tous les homologues à partir du second terme ($n = 2$) (voir le tableau III).

TABLEAU III.

Constantes de saponification alcaline à 15°.

Substances	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$
$CH_3 \cdot O \cdot (CH_2)^n \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$	15,1	6,2	3,51	4,6
$CH_3 \cdot O \cdot (CH_2)^n \cdot CO_2 \cdot CH_3$	55,0	5,05	4,6	3,85

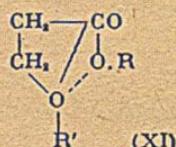
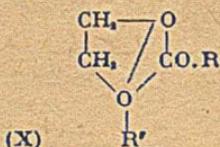
Constantes d'hydrolyse par ClH à 25°.

$CH_3 \cdot O \cdot (CH_2)^n \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$	1.430,0	48,3	57,4	—
$CH_3 \cdot O \cdot (CH_2)^n \cdot CO_2 \cdot CH_3$	37,3	14,7	33,9	

(Palomaa)

Par ailleurs, Palomaa ayant observé que les vitesses d'hydrolyse acide des esters d'acides ou d'alcools alcoxylys [(VIII) et (IX)] et cétoniques sont plus faibles lorsque $n = 2$ pour les deux premières séries, et lorsque $n = 1$ dans le cas des cétones, suppose qu'il se forme des cycles à 4 ou 5 atomes. La fermeture de la chaîne se ferait, d'après cet auteur, entre deux éléments pourvus d'affinité résiduelle tels que deux atomes d'O. Ces composés cycliques, plus saturés que ceux qui sont à chaîne ouverte, donneraient plus difficilement les composés d'addition qui constituent la première phase d'une hydrolyse acide. Dans le cas des esters (VIII) et (IX) il représente la formule des dérivés cycliques par les schémas (X) et (XI).

Toutefois, il faut remarquer que la réactivité chimique de ces corps n'est anormale que si à partir du terme pour lequel $n = 1$, elle cesse de varier dans un même sens avant d'atteindre sa valeur « limite », ce qui, en réalité, n'a lieu que dans le cas de l'hydrolyse acide des esters (VIII) et (IX) (voir le tableau). Pour ces séries de composés, l'hypothèse de Palomaa semble admissible.



En résumé : le parallélisme prévu entre la réactivité chimique et l'absorption se trouve vérifié pour les corps des séries A. $(CH_2)^n \cdot CH_2$ et A. $(CH_2)^n \cdot B$ par leur analyse spectrale et par les mesures de vitesses de leurs réactions.

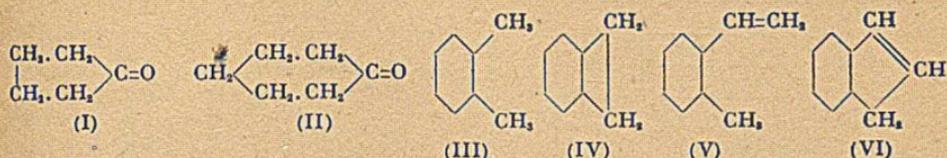
ANGLES VALENTIELS, ABSORPTION ET RÉACTIVITÉ CHIMIQUE.

DÉFORMATION DES ANGLES VALENTIELS PAR CYCLISATION.

1° Absorption. — Les recherches que j'ai faites ou dirigées sur les variations d'absorption qui accompagnent la fermeture d'une chaîne, m'ont permis d'analyser et de préciser les causes qui provoquent ces changements d'absorption. Je me suis rapidement rendu compte, d'une part, que les règles proposées par Baly et par Martinet (37) devaient être définitivement écartées et, d'autre part, que le passage d'une chaîne ouverte en une chaîne fermée peut entraîner une modification d'absorption qui n'est explicable ni par un changement dans la structure des chromophores présents, ni par une variation dans leur « couplage », ni encore par une isomérisation.

J'ai été conduite (38) à supposer que ce changement d'absorption constitue l'effet réel de la cyclisation, et qu'il est attribuable à une variation des angles valentiels des atomes qui forment le cycle. Un tel changement ayant sans doute pour effet de modifier les orbitales des électrons de valence et, par suite, leurs périodes de vibration.

C'est à cet effet réel de la cyclisation que l'on peut, me semble-t-il, attribuer les différences d'absorption qui apparaissent (voir la fig. 17) entre la cyclopentanone (I) et la cyclohexanone (II) (courbes 1 et 2), entre l'orthoxylyène (III) et l'hydrindène (IV) (courbes 3 et 4), entre l'ortho-méthylstyrolène (V) et l'indène (VI) (courbes 5 et 6).



J'avais pensé que si cette hypothèse était exacte, l'importance du phénomène doit être d'autant plus grande que le nombre d'atomes qui forment la chaîne fermée, pour une série donnée est plus faible et, toutes choses égales par ailleurs, il doit diminuer à mesure que les angles valentiels peuvent reprendre leur valeur normale par suite de l'agrandissement du cycle.

C'est bien ce que l'expérience a confirmé. Ayant en effet étudié avec J. Hoch (39) plusieurs séries de corps pouvant être représentés par la formule (VII) nous avons constaté que, lorsque n prend des valeurs croissantes, l'absorption des corps cycliques se rapproche de celle des composés correspondants à chaîne ouverte (VIII), comme on peut le voir sur les diverses figures sur lesquelles sont tracées les courbes d'absorption des corps de quelques-unes des séries étudiées.

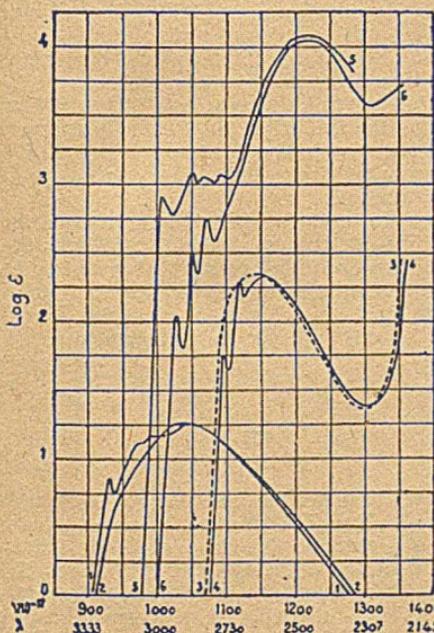
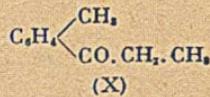
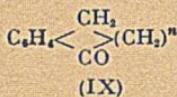
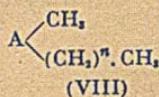
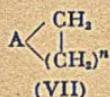


FIG. 17.

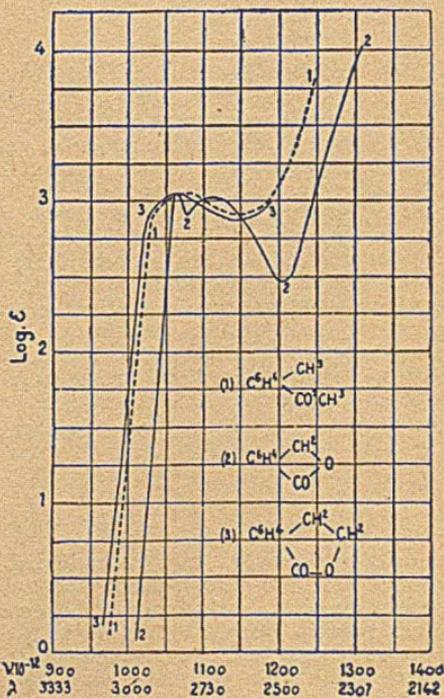


FIG. 18.

Sur la figure 19 se trouvent les courbes : de l'orthométhylpropiophénone (X) (courbe en pointillé), de l'indanone (IX) avec $n = 1$ (courbe 2), de la tétralone (IX) avec $n = 2$ (courbe 3) et celle de la benzosubérone (IX) avec $n = 3$ (courbe 4). Sur la figure 18 sont tracées les courbes de l'orthométhylbenzoate d'éthyle (XI) (courbe 1) et celles des deux premiers termes des lactones (XII) : la phthalide ($n = 1$) (courbe 2) et celle de la lactone o - (β -oxyéthyle)-benzoïque ($n = 2$) (courbe 3).

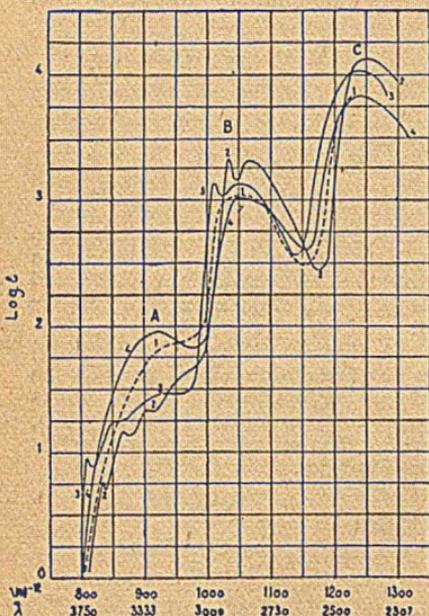
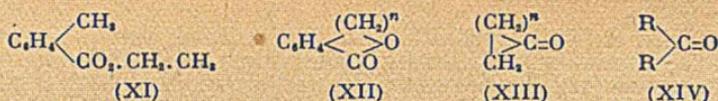


FIG. 19.

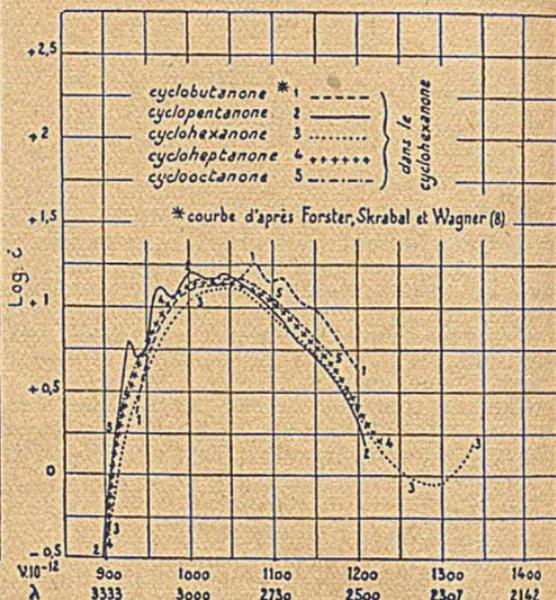
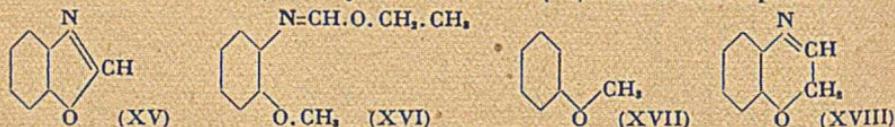


FIG. 20.

Si l'on examine les courbes d'absorption des cyclanones (XIII) tracées sur la fig. 17 et celles mesurées par D. Biquard (40) qui sont contenues dans la fig. 20, on constate qu'il existe une différence très nette dans l'absorption de chacune de ces cétones, et en particulier entre celle des deux premiers termes.

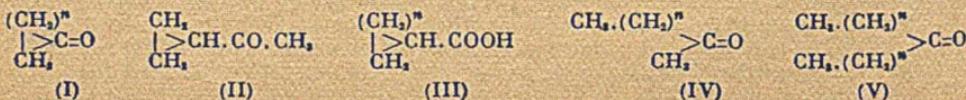
Comme ces composés ne contiennent qu'un groupe fonctionnel, cette différence d'absorption ne peut correspondre qu'à une modification de l'état intérieur du carbonyle, suivant le nombre d'atomes qui forment le cycle et, par suite, suivant la valeur des angles valentiels. La même remarque peut être faite pour les autres séries qui contiennent un chromophore complexe.

La variation d'absorption provoquée par la cyclisation est particulièrement importante lorsque le cycle contient des atomes doublement liés, l'un d'eux étant un atome d'azote. Il arrive même parfois qu'un couplage très notable entre deux chromophores se manifeste dans le composé à chaîne ouverte, alors qu'il disparaît plus ou moins complètement lorsqu'on ferme la chaîne. Il en est ainsi par exemple dans le cas du benzoxazole, dont j'ai avec Ventu (41) étudié l'absorption.



D'après sa formule (XV), ce composé devrait posséder un spectre assez voisin de celui de l'ortho méthoxy-éthoxyméthylène-aniline (XVI), alors que ce spectre se rapproche de celui de l'anisol (XVII) en ce qui regarde la forme et la position de sa bande principale. Par le fait de la cyclisation, le couplage entre le noyau benzénique et le groupe C = N est devenu très faible dans le benzoxazole. Si l'on passe du benzoxazole à la phénemorpholone (XVIII), l'absorption se rapproche beaucoup de celle de l'o-méthoxy-éthoxyméthylène-aniline (voir fig. 21).

2° Réactivité chimique. — Les recherches faites en vue d'étudier la variation de réactivité d'une fonction engagée dans une chaîne fermée suivant le nombre des atomes qui forment le cycle sont peu nombreuses. Parmi elles on peut citer celles qui ont été effectuées sur les vitesses de réaction des cétones (I) et (II) et des acides cyclane-carboxyliques (III).



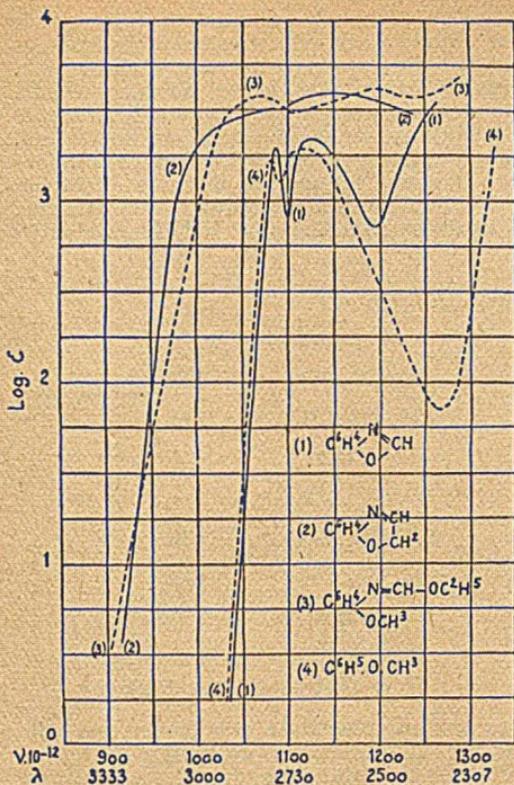


FIG. 21.

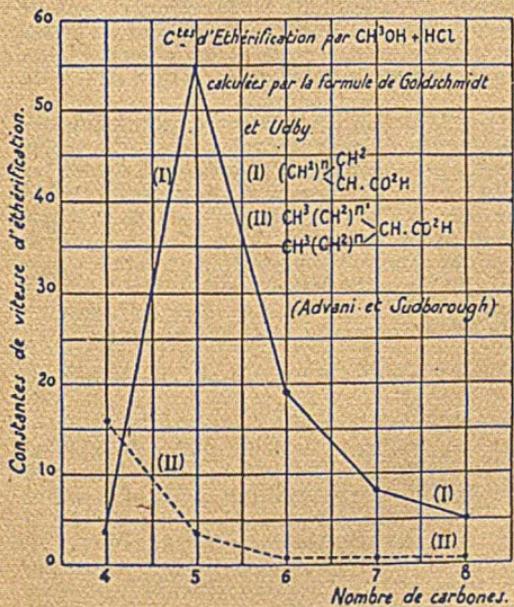


FIG. 23.

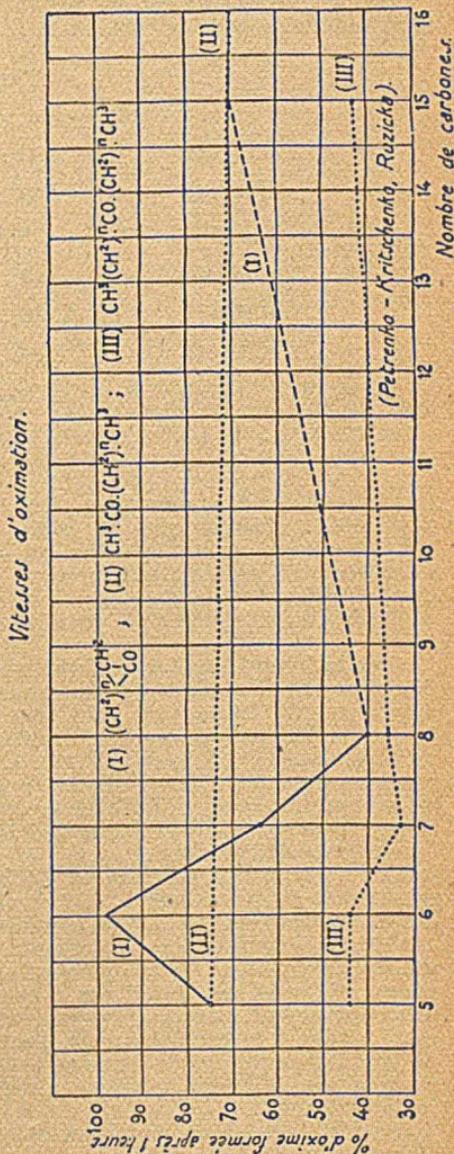


FIG. 22.

Chacune de ces substances ne possède qu'un groupe fonctionnel en sorte que le phénomène peut être étudié dans sa plus grande simplicité. Les résultats obtenus confirment entièrement ce que l'on pouvait prévoir d'après les mesures d'absorption.

Petrenko-Kritschenko (23) avec divers collaborateurs a, le premier, étudié comment varient les vitesses de réaction des cétones (I) et (II) avec les réactifs ordinaires des cétones: hydroxylamine, phénylhydrazine, bisulfite de potassium.

Dans la série (I) il a étudié les termes pour lesquels n est égal à 3, 4, 5 et il a comparé les résultats ainsi obtenus avec ceux que donnent les mêmes mesures effectuées sur les cétones à chaîne ouverte (IV) et (V) à même nombre d'atomes de carbone.

Les proportions de cétone qui en une heure se combine avec les divers réactifs sont indiquées dans le tableau IV.

TABLEAU IV.

0/0 de cétone transformée en 1 heure

	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{C}=\text{O} \\ \quad \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{C}=\text{O} \\ \quad \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2$
$\text{NH}_2 \cdot \text{OH}$	61,8	90,0	44,2	9,1
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$	42,3	39,7	20,9	5,6
SO_3KH	7,0	35,0	4,8	0
	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{C}=\text{O} \\ \quad \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2$
$\text{NH}_2 \cdot \text{OH}$	37,9	36,3	31,4	33,0
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$	11,0	10,0	7,5	15,0
SO_3KH	1,8	2,0	0	2,7

(Petrenko-Kritschenko).

Ayant observé que les cétones cycliques ont une réactivité plus élevée que celle des cétones aliphatiques à même nombre d'atomes de carbone, Petrenko-Kritschenko, pour expliquer ce fait, avait émis l'opinion que, dans les cyclanones les atomes de carbone qui forment le cycle se trouvent plus éloignés de la sphère d'action du carbonyle alors que, dans le cas des cétones à chaîne ouverte, cette chaîne peut venir au voisinage de la fonction et la protéger contre l'approche des molécules de réactif.

Si cette hypothèse était exacte, la réactivité du carbonyle des cétones (I) devrait diminuer régulièrement à mesure que le nombre des atomes qui forment le cycle augmente et tendre vers celle des cétones à carbonyle central (V). De plus, la cétone (II) devrait avoir des vitesses de réaction plus élevées que l'isopropylméthylcétone. Or, il n'en est rien. La vitesse avec laquelle la fonction cétone se combine avec NH_2OH et SO_3KH augmente de façon importante quand on passe de la cyclopentanone à la cyclohexanone, puis diminue pour la cétone en C.; de plus, les vitesses de réaction de (II) sont beaucoup plus faibles que celles de l'isopropylméthylcétone.

Plus récemment, Ruzicka et Buijs (24) ont étudié les vitesses d'oximation des cyclanones (I) possédant 5, 6, 7, 8 et 15 atomes dans leur cycle, ainsi que celles des méthylcétones (IV) et des cétones à carbonyle central (V) en faisant varier les conditions expérimentales (solvants, dilution...). Ces auteurs trouvent que la vitesse d'oximation de la cyclopentanone est très voisine de celle de la méthylpropylcétone et très inférieure à celle de la cyclohexanone. Cette vitesse diminue progressivement quand on passe de la cyclohexanone à la cycloheptanone et de cette cétone à la cyclooctanone. La réactivité de cette dernière substance vis-à-vis de NH_2OH se rapproche de celle de la dipropylcétone. Enfin la cyclopentadécaneone possède sensiblement la même vitesse de réaction que la méthyltétradécylcétone (voir la fig. 22).

Ces résultats confirment ceux obtenus par Petrenko-Kritschenko et conduisent aux mêmes conclusions.

L'étude des vitesses d'éthérification des acides cyclanocarboxyliques (III) a été effectuée par Advani et Sudborough (42), en traitant ces acides par de l'alcool éthylique à 25° et en utilisant HCl comme catalyseur. Ils ont également mesuré les vitesses d'éthérification des acides à chaîne ouverte possédant le même nombre d'atomes de carbone. Les constantes de vitesse ont été calculées à l'aide de la formule de Goldschmidt et Udby; elles se trouvent réunies dans le tableau V.

Bien que dans ces composés la fonction acide ne fasse pas partie intégrante du noyau les variations observées dans leurs vitesses d'éthérification, suivant le nombre d'atomes qui forment le cycle, présentent la même allure que celles qui ont été constatées pour les cyclanones. Ici encore les vitesses de réactions ne varient pas dans un même sens à mesure que le nombre de chaînons du cycle augmente.

TABLEAU V.

Constantes d'éthérification E. 10³.

	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH}_2 \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-(CH}_2)_2 \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-(CH}_2)_3 \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-(CH}_2)_4 \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-(CH}_2)_5 \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$
E ₁	3,24	54,4	19,6	8,12	4,99
	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH.COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH.COOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{-CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH}_2 \\ \\ \text{CH.COOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{-CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH}_2 \\ \\ \text{CH.COOH} \\ \\ (\text{CH}_2)_n\text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} (\text{CH}_2)_n\text{H} \\ \\ \text{CH.COOH} \\ \\ (\text{CH}_2)_n\text{H} \end{array}$
E ₂	15,6	3,84	0,31	0,31	0,31
E ₁ /E ₂	0,21	14,1	63,1	26,2	16

(Advani et Sudborough).

Très faible dans le cas de l'acide en C₄, la constante de vitesse, s'élève de façon très importante pour l'acide cyclobutanecarboxylique, puis diminue progressivement quand le nombre de CH₂ qui forment le cycle augmente (voir fig. 2).

Si l'on compare ces vitesses de réaction à celles des acides acétiques disubstitués, possédant respectivement le même nombre d'atomes de carbone, on constate que l'acide cyclopropanecarboxylique s'éthérifie beaucoup plus lentement que l'acide diméthylacétique. Pour tous les autres termes c'est l'inverse qui se produit. Le rapport des constantes de vitesse E₁, E₂ entre les deux séries d'acides augmente jusqu'à l'acide en C₄, puis diminue progressivement pour les deux termes suivants (voir le tableau).

Ainsi que cela a été fait pour expliquer la réfringence et l'effet Raman des composés éthyléniques, si l'on admet que cette fonction est constituée par un cycle formé de deux carbones, on doit considérer l'acide acrylique comme étant le premier terme des acides cyclanecarboxyliques. En conséquence le phénomène observé dans le cas de l'acide cyclopropanecarboxylique doit se retrouver en plus important dans l'acide acrylique, puisque les angles valentiels subissent une déviation plus grande. C'est bien ce que l'on observe; alors que le rapport des constantes de vitesse entre l'acide cyclopropane carboxylique et l'acide diméthylacétique est de 0,21, il est de 0,03 entre l'acide acrylique et l'acide propionique (acide à chaîne ouverte).

En définitive : *l'effet réel de la cyclisation, c'est-à-dire le changement d'absorption qui ne peut être attribué à une modification soit dans la structure, soit dans le « couplage » des chromophores présents et que l'on doit considérer comme étant dû à une déformation des angles valentiels, correspond à une variation dans l'état intérieur des fonctions présentes sur la chaîne. Il s'ensuit, que toute fonction faisant partie intégrante d'une chaîne fermée ou bien qui se trouve liée directement à cette chaîne aura une réactivité différente de celle qu'elle possède dans la chaîne ouverte si le passage de la chaîne ouverte à la chaîne fermée est accompagnée d'un changement d'absorption.*

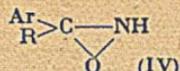
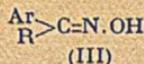
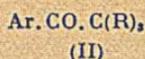
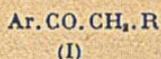
C'est bien ce que la mesure des vitesses de réaction des composés étudiés a entièrement vérifié.

DÉFORMATION DES ANGLES VALENTIELS PAR EFFET STÉRIQUE.

1° *Absorption.* — L'étude de certains composés à chaîne ouverte m'a montré que d'autres causes que la fermeture d'une chaîne peuvent donner lieu à des variations d'absorption lesquelles, comme dans le cas de la cyclisation, ne peuvent s'expliquer que par une déformation des angles valentiels.

Il en est ainsi, en particulier, lorsque l'on introduit certains radicaux au voisinage d'un groupe fonctionnel soit en α s'il est engagé sur une chaîne grasse, soit en ortho s'il est fixé sur un noyau aromatique.

J'avais observé avec M^{me} Grumez (43) puis avec M^{me} Bruzeau (44) qu'il existe une différence d'absorption très importante entre les oximes des acétophénones (I) d'une part et celles des triacylacétophénones (II) d'autre part et nous étions arrivées à cette conclusion que les oximes peuvent non seulement posséder la structure (III) seule généralement admise depuis longtemps (structure qui prévoit dans certains cas l'existence de deux stéréoisomères) mais aussi une forme dont le spectre correspond à celui d'une substance pour laquelle le carbone qui se trouve lié au radical aromatique est saturé (l'absorption de ces oximes est semblable à celle de C₆H₅CH₂.O.NH₂, voir fig. 25).



Ces deux séries d'oximes avaient été désignées respectivement par les noms de forme « absorbante » et de forme « transparente ». Ajoutons que la différence d'absorption entre les deux séries d'oximes est beaucoup trop importante pour qu'elle puisse être attribuée à une stéréoisomérisie *cis* et *trans*.

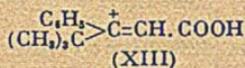
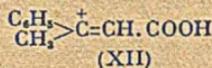
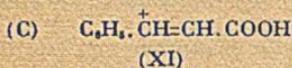
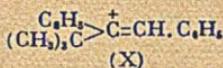
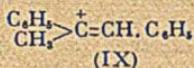
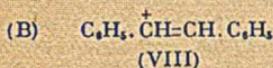
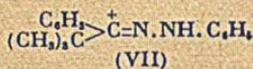
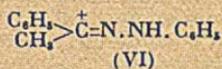
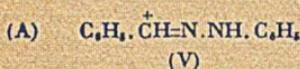
Je fus ainsi conduite à attribuer à la forme « transparente » la formule iso-oxime (IV) proposée jadis par Beckmann et depuis longtemps abandonnée faute d'avoir pu être démontrée (la forme nitrosée n'avait pas été retenue pour des raisons d'ordre chimique).

L'existence de la forme iso-oxime fut confirmée par les travaux de M. et M^{me} Freymann (45) qui, ayant à ma demande étudié l'absorption (en solution ou à l'état liquide) de ces mêmes oximes dans le proche infra-rouge, constatèrent la présence, dans les spectres des oximes « transparentes », de la bande du groupe NH, lequel ne peut exister que si ces substances possèdent la formule (IV) (on ne trouve pas trace de ces bandes dans le spectre infra-rouge des oximes « absorbantes »).

Cependant, selon ces déterminations, la quantité de la forme iso-oxime, dans les corps étudiés est relativement faible et ne dépasse pas 30 0/0 alors que d'après leurs spectres ultra-violet, les solutions de ces mêmes substances devraient contenir au moins 80 0/0 de cette forme.

J'ai alors entrepris des recherches afin de connaître si les faits observés dans le cas des triacylacétophénone-oximes se manifestent dans d'autres séries, c'est-à-dire, si la présence de radicaux très ramifiés au voisinage d'un groupe fonctionnel peut modifier ou même supprimer le « couplage » de cette fonction avec une fonction voisine.

Parmi ces recherches je citerai celles qui ont été faites sur les phénylhydrazones (A), avec M. J. Hoch et M. Martynoff (46), sur les stilbènes (B) et sur les acides cinnamiques (C), avec J. Hoch (47).



Si dans la benzaldéhyde-phénylhydrazone (V), le stilbène (VIII), l'acide cinnamique (XI) on remplace l'H fixé sur le carbone $\overset{+}{\text{C}}$ par un groupe CH_3 , on doit s'attendre à ce que cette substitution soit accompagnée d'un changement d'absorption puisqu'elle a lieu sur le chromophore. En fait cette variation est notable mais elle n'est pas très importante (voir les fig. 24, 26, 27).

Par contre, si dans chacune de ces substances on remplace les hydrogènes du radical CH_2 (qui ne fait pas partie du groupe fonctionnel) par des CH_3 , formant ainsi un groupe pseudobutyle, il se produit un changement d'absorption considérable comme on peut le voir sur les figures qui contiennent respectivement pour chacune des séries (A), (B), (C) les courbes du dérivé non substitué, celle du dérivé méthylique et enfin celle du composé possédant un groupe pseudobutyle.

Les résultats ainsi obtenus montrent que le phénomène observé dans le cas des oximes est général et que la présence d'un radical butyle tertiaire sur un groupe fonctionnel est susceptible de modifier ou même de supprimer le « couplage » entre cette fonction et le noyau aromatique auquel elle se trouve liée.

On pouvait dès lors se demander si la présence d'un carbone quaternaire au voisinage de la fonction n'était pas responsable de la variation d'absorption observée.

Cette hypothèse a été écartée en premier lieu pour la raison que, avec M^{me} Bruzeau nous avons isolé deux oximes isomères dérivant de la

L'étude de l'absorption des benzocyclanone-oximes, effectuée avec Hoch, (48), confirme de façon tout à fait intéressante l'hypothèse selon laquelle la déformation des angles valentiels peut être produite soit par la fermeture d'une chaîne, soit par la variation dans le nombre des atomes qui forment le cycle, soit encore par la présence de radicaux à chaîne très ramifiée.

Dans la propiophénone-oxime (XIV) il se produit un couplage important entre le noyau aromatique et la fonction oxime (voir la fig. 28). Si sur le carbone en α vis-à-vis de la fonction on remplace deux hydrogènes par deux groupes méthyle (XV) ce

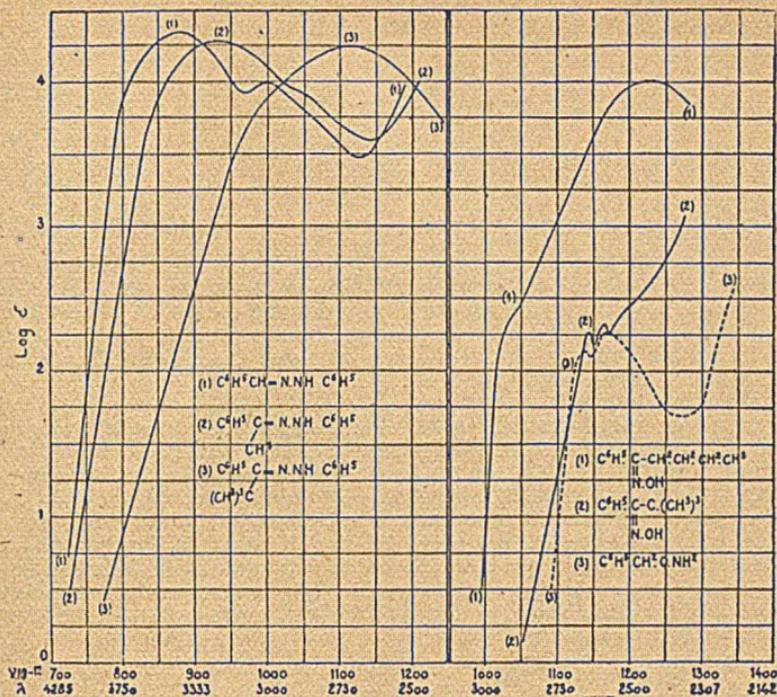


FIG. 24.

FIG. 25.

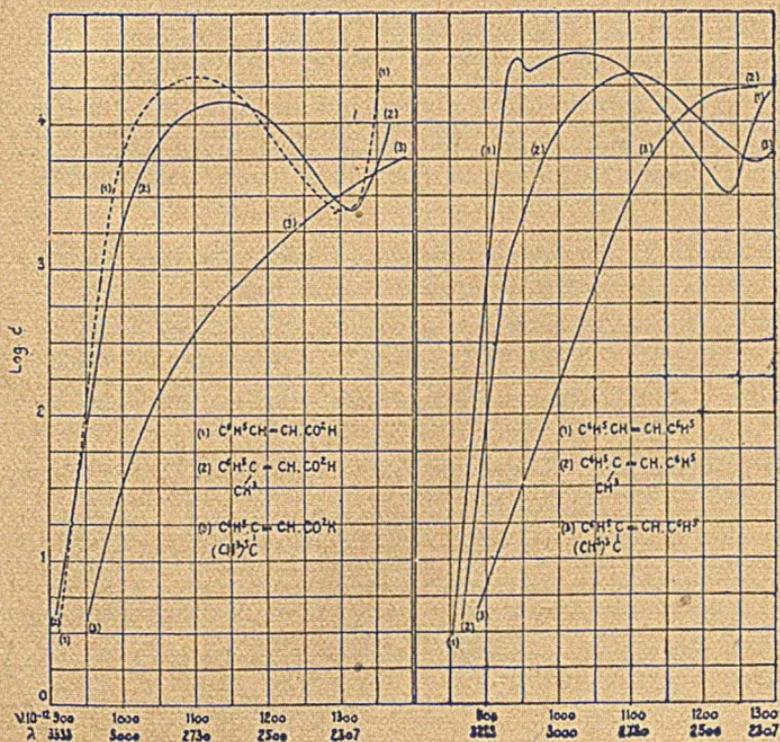
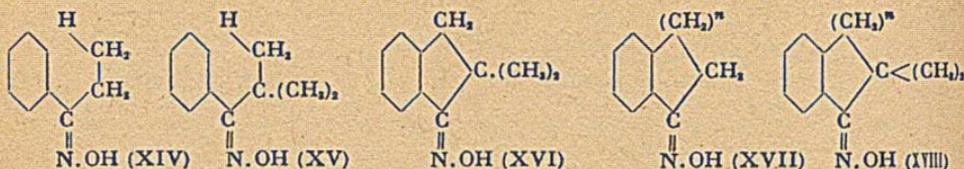


FIG. 26.

FIG. 27.

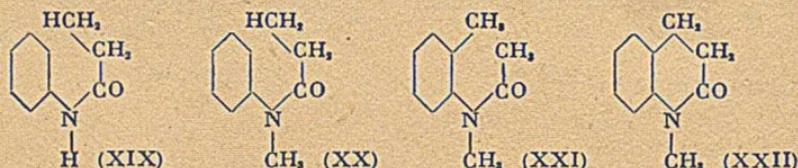
couplage devient très faible. La triméthylacétophénone oxime possède en effet, en ce qui regarde la partie la plus proche du visible, sensiblement la même absorption que le toluène.



Si par fermeture de la chaîne on passe de (XV) à (XVI), le couplage qui avait pratiquement été supprimé par la ramification de la chaîne se manifeste à nouveau de façon intense. Le spectre de la diméthylindanone oxime (XVI) est tout à fait différent de celui de la triméthylacétophénone oxime (voir la fig. 28). Il apparaît donc que la simple soudure de la chaîne provoque l'isomérisation de la forme « transparente » en forme « absorbante ».

Lorsque dans les combinaisons cycliques (XVII) et (XVIII) on modifie la valeur des angles valentiels en augmentant le nombre de CH_2 présents dans le cycle, le phénomène reprend la même allure que dans la série à chaîne ouverte, c'est-à-dire que les cétooximes non substitués (XVII) ont la forme « absorbante » et les cétooximes disubstitués (XVIII) ont la forme « transparente » (Voir les fig. 29, 30 et 31).

De tels exemples se rencontrent dans d'autres séries. C'est ainsi que comme nous l'avons constaté avec D. Biquard (49) si l'on passe de l'anilide (XIX), dans laquelle l'influence mutuelle qui s'exerce entre le noyau et la fonction se traduit par un « couplage » important, à son dérivé N méthylé il se produit une diminution très notable d'absorption (voir la fig. 32), ce qui correspond à une disparition presque complète du couplage.



Si l'on ferme la chaîne, soit en partant de (XX), soit en partant de (XXI) ce qui donne la cétotétrahydroquinoléine (XXII), le spectre change à nouveau: il se produit une élévation de l'intensité d'absorption accompagné d'un fort effet bathochrome, ce qui indique l'existence d'un couplage énergétique.

Ici encore, l'influence mutuelle des chromophores, qui avait été très diminuée par l'introduction d'un groupe méthyle sur l'azote (ce que l'on peut, tout au moins en grande partie attribuer à une déformation des angles valentiels), se manifeste à nouveau de façon très intense lorsque l'on provoque un changement dans la valeur des angles valentiels.

ABSORPTION, RÉACTIVITÉ CHIMIQUE ET CONFIGURATION SPATIALE.
STÉRÉOISOMÉRIE *cis* et *trans*.

Il semble possible d'étendre les conceptions précédentes aux cas où les variations dans l'état intérieur des corps sont provoquées non pas par des influences qui se transmettent le long de la chaîne, mais par des actions électrostatiques qui s'exercent dans l'espace et que l'on puisse expliquer également les différences de réactivité chimiques et d'absorption des stéréoisomères par des déformations d'angles valentiels.

L'étude de l'absorption de quelques acides éthyléniques et de quelques dérivés halogénés *cis* et *trans* conduit V. Henri et Erréra (50) à énoncer la loi suivante: « Le dérivé *trans* absorbe toujours plus que le dérivé *cis* ». Cette règle est loin de se vérifier ainsi que cela a été établi par Bruylants (51) et par Castille (52) et, en collaboration avec J. Hoch (53), par moi-même. La différence d'absorption entre les deux isomères d'un même couple est généralement faible. Elle consiste en un déplacement des bandes sans que leur forme subisse de changement important.

Si l'analyse spectrale ne permet pas actuellement de fixer la structure des stéréoisomères, elle a du moins mis en évidence un fait intéressant: les deux isomères n'ont pas le même état intérieur.

Il reste à discuter à quoi est due cette différence d'absorption entre par exemple, les acides maléique (I) et fumarique (II).



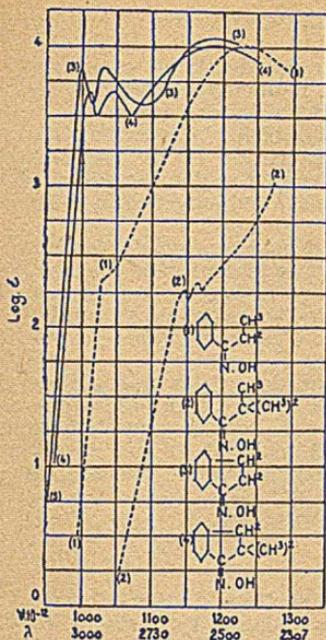


FIG. 28.

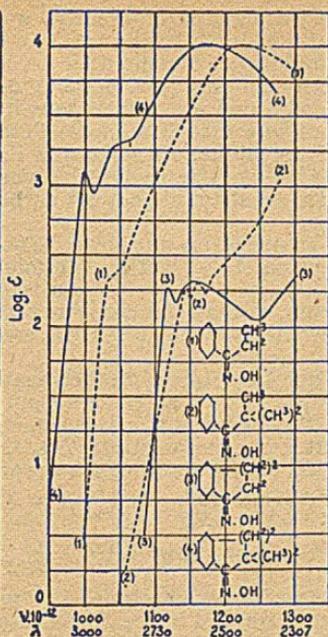


FIG. 29.

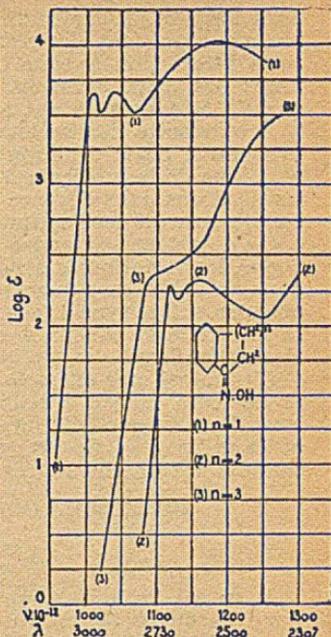


FIG. 31.

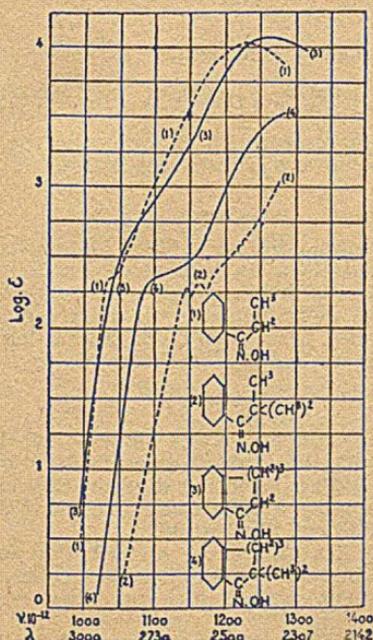


FIG. 30.

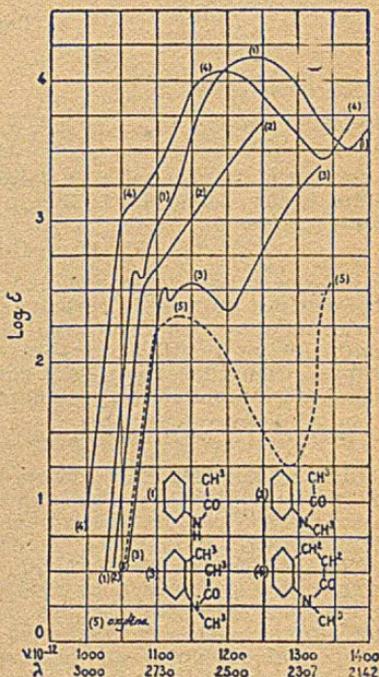


FIG. 32.

L'influence des carboxyles et des hydrogènes en tant qu'exerçant le long de la chaîne ne doit subir aucune modification quand on passe de (I) à (II) puisque la distance qui les sépare sur la chaîne est la même dans les deux cas. De même l'interaction de COOH et de H, liés au même atome de carbone, doit être identique pour les deux isomères.

Il ne reste alors plus, comme cause de la différence d'absorption entre (I) et (II) qu'une influence réciproque entre les atomes et les radicaux présents s'exerçant

dans l'espace. Il me semble raisonnable d'admettre qu'il s'exerce une attraction (ou une répulsion) électrostatique entre les groupes qui sont en position *cis* et que cette interaction a pour conséquence de modifier les angles des liens valentiels libres des deux carbones éthyléniques (les mesures de moments électriques de dérivés éthyléniques ont montré que ces angles pouvaient atteindre 120°).

Il en résulte non seulement une modification de l'état intérieur des carboxyles mais aussi de la fonction éthylénique. En sorte que l'absorption et la réactivité chimique de la molécule doit, dans cette hypothèse, varier non seulement suivant les positions dans l'espace des substituants sur les carbones doublement liés, mais encore suivant leur nature.

On doit donc s'attendre à ce que, dans une même série, et pour un type de réaction donné, les variations d'absorption et de réactivité chimique se fassent généralement dans un même sens quand on passe du dérivé *cis* au *trans*; mais que si l'on vient à changer, soit le type de réaction, soit la nature de l'un ou de l'autre des substituants, la réactivité de chacun des isomères varie en sens inverse. C'est bien ce que l'expérience confirme.

C'est ainsi, par exemple, que les vitesses d'éthérisation des acides crotoniques et de leurs dérivés α halogénés sont plus élevées pour l'isomère *trans* alors que c'est l'inverse quand l'atome d'halogène se trouve en β , comme l'ont montré Michael et Echslin (54). En traitant ces composés par CH_3OH pendant 13 heures ces savants ont obtenu les résultats suivants pour les proportions d'esters formés.

$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{COOH}$	<table style="border: none;"> <tr> <td style="border: none;">{</td> <td style="border: none;">Trans</td> <td style="border: none;">23,1</td> <td style="border: none;"> </td> <td style="border: none;">$\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}$</td> <td style="border: none;">{</td> <td style="border: none;">Trans</td> <td style="border: none;">46,3</td> </tr> <tr> <td style="border: none;"></td> <td style="border: none;">Cis</td> <td style="border: none;">19,7</td> <td style="border: none;"> </td> <td style="border: none;">C</td> <td style="border: none;"></td> <td style="border: none;">Cis</td> <td style="border: none;">32,1</td> </tr> </table>	{	Trans	23,1		$\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}$	{	Trans	46,3		Cis	19,7		C		Cis	32,1
{	Trans	23,1		$\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}$	{	Trans	46,3										
	Cis	19,7		C		Cis	32,1										
CH_2	<table style="border: none;"> <tr> <td style="border: none;">{</td> <td style="border: none;">Trans</td> <td style="border: none;">58</td> </tr> <tr> <td style="border: none;"></td> <td style="border: none;">Cis</td> <td style="border: none;">59,7</td> </tr> </table>	{	Trans	58		Cis	59,7										
{	Trans	58															
	Cis	59,7															

Il en est de même dans la série cinnamique. Les proportions d'éthers formés par CH_3OH à 15° en présence de ClH après 30 minutes (colonne I) ainsi que les constantes de vitesse d'éthérisation dans les mêmes conditions des acides cinnamiques halogénés sont d'après Sudborough (55) (56) et ses collaborateurs les suivantes (colonne II):

TABLEAU VI.

I	II																														
Acides cinnamiques	Acides cinnamiques halogénés																														
<table style="border: none;"> <tr> <td style="border: none;">Trans</td> <td style="border: none;">91,5 0/0</td> </tr> <tr> <td style="border: none;">Cis</td> <td style="border: none;">89,73</td> </tr> </table>	Trans	91,5 0/0	Cis	89,73	<table style="border: none;"> <tr> <td style="border: none;">Trans</td> <td style="border: none;">α Cl</td> <td style="border: none;">{</td> <td style="border: none;">0,101</td> <td style="border: none;">α Br</td> <td style="border: none;">{</td> <td style="border: none;">0,075</td> <td style="border: none;">β Cl</td> <td style="border: none;">{</td> <td style="border: none;">0,355</td> <td style="border: none;">β Br</td> <td style="border: none;">{</td> <td style="border: none;">0,385</td> </tr> <tr> <td style="border: none;">Cis</td> <td style="border: none;">α Cl</td> <td style="border: none;">{</td> <td style="border: none;">0,028</td> <td style="border: none;">α Br</td> <td style="border: none;">{</td> <td style="border: none;">0,0096</td> <td style="border: none;">β Cl</td> <td style="border: none;">{</td> <td style="border: none;">0,371</td> <td style="border: none;">β Br</td> <td style="border: none;">{</td> <td style="border: none;">0,419</td> </tr> </table>	Trans	α Cl	{	0,101	α Br	{	0,075	β Cl	{	0,355	β Br	{	0,385	Cis	α Cl	{	0,028	α Br	{	0,0096	β Cl	{	0,371	β Br	{	0,419
Trans	91,5 0/0																														
Cis	89,73																														
Trans	α Cl	{	0,101	α Br	{	0,075	β Cl	{	0,355	β Br	{	0,385																			
Cis	α Cl	{	0,028	α Br	{	0,0096	β Cl	{	0,371	β Br	{	0,419																			

Il est toutefois nécessaire de faire certaines réserves en ce qui concerne ces résultats étant donné la facilité avec laquelle ces substances subissent des stéréomutations.

DIASTÉRÉOISOMÈRES.

On sait que si l'on supprime la liaison éthylénique des corps (I) et (II) en fixant sur chacun des atomes de carbone doublement lié à un radical ou un élément monovalent (autre que H ou COOH), on peut obtenir deux diastéréoisomères (un racémique et un inactif par nature si l'on fixe deux éléments ou deux radicaux identiques et deux racémiques s'ils sont différents). C'est ainsi qu'en fixant deux R sur (I) et (II) on obtient un racémique (III) et un inactif par nature (IV):



L'étude des spectres d'absorption de quelques couples de tels isomères effectuée par Stewart (57), Byk (58) et, de mon côté avec D. Biard (59) a permis de montrer que ces isomères ont des absorptions différentes. La variation d'absorption entre les deux isomères d'un même couple est semblable à celle que l'on observe dans le cas des stéréoisomères éthyléniques mais elle est plus faible.

L'explication proposée pour rendre compte des différences d'absorption entre deux stéréoisomères éthyléniques peut être invoquée pour justifier celles des diastéréoisomères et les conséquences que l'on peut en tirer en ce qui concerne leur comportement chimique sont identiques.

Dans la série cyclanique G. Vavon et ses collaborateurs (60) ont étudié les vitesses d'éthérisation d'un certain nombre d'alcools secondaires. M. Vavon a pensé pouvoir appliquer la théorie de l'« empêchement stérique » à la détermination de la structure des isomères *cis* et *trans* de cette série en admettant que, dans le cas des alcoylcyclanols, lorsque la fonction et le radical alcoyle sont en position *cis* l'effet stérique est dominant, en sorte que les vitesses de réaction de l'isomère *cis* doivent être plus faibles que celles du composé *trans*.

Comme les substances étudiées ont une même fonction alcool secondaire, et possèdent seulement un radical alcoyle sur la chaîne, l'influence de ces deux substituants doit être de même nature. On devait donc effectivement s'attendre à

ce que la réactivité chimique varie dans un même sens quand on passe d'un isomère à l'autre.

Toutefois si, même dans une telle série, on compare seulement les termes pour lesquels le radical alcoyle occupe la position α vis-à-vis de la fonction, on constate que suivant les conditions expérimentales, suivant le radical, suivant enfin le nombre d'atomes qui forment le cycle, la réactivité de l'isomère *cis* peut devenir plus grande que celle du dérivé *trans*, ainsi que le montrent les résultats obtenus en mesurant le temps nécessaire (en heures) pour estérifier 20 0/0 d'alcool par l'acide acétique.

	Avec catalyseur			Sans catalyseur		
	Cis	Trans	T	Cis	Trans	T
α - Méthylcyclohexanol	2,5	2,0	39°	8,5	9,5	100°
α - Propylcyclopentanol	2,3	1,6	—	3,0	4,5	—
α - Propylcyclohexanol	5,2	3,2	—	12,0	10,0	—

Influence du catalyseur. — En présence du catalyseur l' α -méthylcyclohexanol *trans* s'estérifie plus rapidement que son isomère alors que sans catalyseur c'est l'inverse qui se produit. Il en est de même pour l' α -propylcyclopentanol.

Influence du radical alcoyle. — Sans catalyseur l' α -méthylcyclohexanol *cis* s'estérifie plus rapidement que son isomère *trans* alors que, dans les mêmes conditions, l' α -propylcyclohexanol *cis* s'estérifie plus lentement que le *trans*.

Influence des angles valentiels. — L' α -propylcyclopentanol *cis* s'estérifie plus rapidement que le *trans*, alors que pour l' α -propylcyclohexanol c'est que le *trans* qui réagit plus rapidement.

Enfin on peut encore signaler le fait que la vitesse d'estérification du monoester de l'acide α,α' -diméthylsuccinique est plus élevée pour l'isomère *cis*.

- (1) H. STAUDINGER, *Die Ketene*, Stuttgart, 1912, 98. — (2) V. HENRI, C. R., 1914, 156, 1979. — (3) V. HENRI, *Etudes de Photochimie*, Gauthier-Villars, 1919, 187. — (4) D. RA-
DULESCU, *Bull. Soc. des Sciences*, Cluj., 1928, 4, 292. — (5) M^{me} P. RAMART-LUCAS, *Bull.*
Soc. Chim., France, 1932, 51, 289. — (6) M^{me} P. RAMART-LUCAS, C. R., 1928, 186, 1301. —
(7) M^{me} P. RAMART-LUCAS, *Traité de Chimie Organique de V. Grignard*, Masson, 1936, 2,
113. — (8) M^{me} P. RAMART-LUCAS, *Bull. Soc. Chim. France*, 1932, 51, 289. — (9) V. HENRI,
Etudes de Photochimie, Gauthier-Villars, 1919, 93. — (10) A. HANTZCH et E. SCHARF,
Ber., 1913, 46, 3570. — (11) H. LEY et G. PFEIFFER, *Ber.*, 1921, 54, 363. — (12) F. O. RICE,
Proc. Royal Soc., 1914, A. 91, 76. — (13) M^{me} P. RAMART-LUCAS et J. HOCH, *Bull. Soc. Chim.*
France, 1932, 51, 824. — (14) M^{me} P. RAMART-LUCAS, D. BIQUARD et M. GRUNFELD,
C. R., 1930, 190, 1196. — (15) M^{me} P. RAMART-LUCAS et P. AMAGAT, *Bull. Soc. Chim.*
France, 1932, 51, 108. — (16) M. GRUNFELD, *Ann. Chim.*, 1933, 20, 304. — (17) N. MENS-
CHUTKIN, *Ann. Chim.*, 1880, 20, 289; 1881, 23, 14; 1883, 30, 81. — (18) N. MENSCHUTKIN,
Ber., 1897, 30, 2775; *Bull. Soc. Chim. France*, 1900, 24, 885. — (19) J. J. SUDBOROUGH
et J. M. GITTINS, *J. Chem. Soc.*, 1908, 93, 210. — (20) B. V. BHIDE et J. J. SUDBOROUGH,
J. Ind. Inst. Scienc., 1925, A, 8, 89. — (21) H. GOLDSCHMIDT et O. UDBY, *Zeitsch. phys.*
Chem., 1907, 60, 728. — (22) A. MICHAEL, *Ber.*, 1909, 42, 310. — (23) P. PETRENKO-
KRITSCHENKO et S. LORDKIPANIDZE, *Ber.*, 1901, 34, 1702; P. PETRENKO-KRITSCHENKO
et W. KANTSCHOFF, *Ber.*, 1906, 39, 1452. — (24) L. RUZICKA et J. B. BUIJS, *Helv. Chem.*
Acta, 1932, 15, 8. — (25) S. REICH, R. VAN WIJCK et C. WAELE, *Helv. Chem. Acta*, 1921,
4, 242. — (26) E. CALVET, C. R., 1931, 197, 1569. — (27) V. HENRI, *Etudes de Photochimie*,
Gauthier-Villars, 1919. — (28) M^{me} P. RAMART-LUCAS, *Bull. Soc. Chim. France*, 1932,
51, 289. — (29) M^{me} P. RAMART-LUCAS et J. HOCH, *Ann. Chim.*, 1932, 17, 207; *Bull. Soc.*
Chim. France, 1932, 51, 824. — (30) M^{me} P. RAMART-LUCAS et D. AMAGAT, *Bull. Soc.*
Chim. France, 1932, 51, 965. — (31) M^{me} P. RAMART-LUCAS et L. LABAUNE, *Ann. Chim.*,
1931, 16, 303. — (32) J. J. SUDBOROUGH, *J. Chem. Soc.*, 1912, 101, 1227; J. J. SUDBOROUGH
et J. M. GITTINS, *J. Chem. Soc.*, 1909, 95, 315; E. R. THOMAS et J. J. SUDBOROUGH, *J.*
Chem. Soc., 1912, 101, 317. — (33) A. VAN CAUWENBERGHE, Thèse de Doctorat, Paris,
1935. — (34) J. SORDES, Thèse de Doctorat, Paris, 1933. — (35) N. H. PALOMAA, *Ann.*
Ac. Scient. Fenniae, 1914, A., 5, N° 4, 1. — (36) N. H. PALOMAA, *Ann. Ac. Scient. Fenniae*,
1913, A., 4, N° 0, 1. — (37) J. MARTINET, *Couleur et Constitution Chimiques*, Doin, 1924. —
(38) M^{me} P. RAMART-LUCAS, *Traité de Chimie Organique de V. Grignard*, Masson, 1936,
2, 89. — (39) M^{me} P. RAMART-LUCAS et J. HOCH, *Bull. Soc. Chim. France*, 1935, 2, 327 et
1376. — (40) D. BIQUARD, *Bull. Soc. Chim. France*, 1940, 7, 894. — (41) M^{me} P. RAMART-
LUCAS et V. VANTU, *Bull. Soc. Chim. France*, 1936, 3, 1165. — (42) G. D. ADVANI et J. J.
SUDBOROUGH, *J. Ind. Inst. Scienc.*, 1923, 6, 41. — (43) M^{me} P. RAMART-LUCAS et M. GRU-
MEZ, *Bull. Soc. Chim. France*, 1933, 53, 753. — (44) M^{me} P. RAMART-LUCAS et M. BRUZEAU,
Bull. Soc. Chim. France, 1933, 53, 135. — (45) M. et R. FREYMAN, C. R., 1936, 202, 312. —
(46) M^{me} P. RAMART-LUCAS, J. HOCH et M. MARTYNOFF, *Bull. Soc. Chim. France*, 1937,
4, 481. — (47) M^{me} P. RAMART-LUCAS et J. HOCH (recherches inédites). — (48) M^{me} P. RAMART-
LUCAS et J. HOCH, *Bull. Soc. Chim. France*, 1938, 5, 848. — (49) M^{me} P. RAMART-LUCAS
et D. BIQUARD, *Bull. Soc. Chim. France*, 1935, 2, 1383.
- (50) V. HENRI et J. ERRERA, C. R., 1925, 180, 2049; 181, 548. — (51) P. BRUYLANTS et
A. CASTILLE, *Bull. Acad. Royal Belg. Classe Sc.*, 1927, 13, 767. — (52) A. CASTILLE, *Bull.*
Acad. Royal Belg. Classe Sc., 1930, 16, 811. — (53) M^{me} P. RAMART-LUCAS et J. HOCH,
Ann. Chim., 1930, 13, 385. — (54) A. MICHAEL et K. J. GECHLIN, *Ber.*, 1909, 42, 317. —
(55) J. J. SUDBOROUGH et L. L. LLOYD, *J. Chem. Soc.*, 1898, 73, 81. — (56) J. J. SUDBOROUGH
et D. J. ROBERTS, *J. Chem. Soc.*, 1905, 87, 1840. — (57) A. W. STEWART, *J. Chem. Soc.*,
1907, 91, 1537. — (58) A. BYK, *Zeitsch. phys. Chem.*, 1907, 61, 1. — (59) M^{me} P. RAMART-
LUCAS et D. BIQUARD, C. R., 1932, 194, 186. — (60) G. VAVON, *Traité de Chimie Organique*
de V. Grignard, Masson, 1936, 2, 931.

SIXIÈME RAPPORT DE LA COMMISSION DES ATOMES DE L'UNION INTERNATIONALE DE CHIMIE (1941-1942)

Président: F. W. ASTON.

Membres: N. BOHR, O. HAHN, W. D. HARKINS, F. JOLIOT, R. S. MULLIKEN,
M. L. OLIPHANT.

Du fait de l'impossibilité de procéder à une publication en 1941, le présent rapport embrasse une période double de la normale. On propose d'apporter les modifications ci-après à la Table des Isotopes.

HÉLIUM. — On a pu établir, au moyen du cyclotron, qu'il existe dans la nature un isotope stable, de masse 3 (1). L'abondance en est très faible, et on l'estime à 10^{-7} 0/0 environ.

SOUFRE. — Il y a lieu de supprimer les parenthèses indiquant le doute au point de vue de l'existence de l'isotope extrêmement rare 36.

NICKEL. — Straus (2) et Valley (3) ont, à présent, publié deux analyses électrométriques complètes. Les résultats en sont reproduits ci-dessous, en même temps que ceux des observations photométriques originales (4):

Nombre de masse	58	60	61	62	64
Aston (1935).....	67.5	27.0	1.7	3.8	?
Straus	62.8	29.5	1.7	4.7	1.3
Valley	67.4	26.7	1.2	3.8	0.88

Le travail de Valley a été approuvé par Bainbridge. Les chiffres qu'il donne sont en meilleur accord avec les résultats obtenus par photométrie, et aussi avec la masse atomique chimique, que ceux donnés par Straus. Les deux observateurs sont d'accord pour trouver que 61 est 1,3 fois plus abondant que 64. Ceci concorde bien avec les spectres de masse précédemment obtenus par Dempster (5) et aussi avec ceux observés tout d'abord par Aston (et réexaminés) et d'où les chiffres précédents avaient été déduits; mais cela est en contradiction avec les paraboles d'après lesquelles Lub (6) a conclu que 61 se trouve « par rapport à 64 comme 1:10 ». On a, actuellement, adopté les chiffres de Valley.

COBALT. — L'existence d'un isotope stable 57 ayant été, pour maintes raisons, mise en doute, Mitchell, Brown et Fowler (7) ont analysé CoCl_2 , au moyen d'un spectromètre de masse. Il ressort des résultats auxquels ils sont arrivés que 57 ne peut exister, même dans la proportion de 1 pour 30.000 de 59. Comme, dans la spectrométrie de masse, les indices de l'absence l'emportent de loin sur ceux de la présence, il y a lieu désormais de considérer le cobalt comme un élément simple.

MOLYBDÈNE. — Des mesures électrométriques de cet élément ont été exécutées par Valley (8). On propose l'adoption des pourcentages ci-après, qu'il estime exacts à 1 0/0 près:

Nombre de masse	92	94	95	96	97	98	100
Abondance	14.9	9.40	16.1	16.6	9.65	24.1	9.25

Ces valeurs ne s'écartent que dans une proportion satisfaisante de celles obtenues par Mattauch et Lichtblau, par la méthode photométrique, et adoptées dans le Rapport précédent; il en est de même si l'on considère les valeurs originales données par Aston; les chiffres de Valley se tiennent sensiblement entre ces deux séries de valeurs.

RHODIUM. — L'existence de l'isotope rare 101 du rhodium est l'objet, de nombreuses objections du même ordre que celles que l'on a faites à propos du cobalt, et qui ont été signalées plus haut. On considère donc cette existence comme douteuse et on ne mentionnera cet isotope qu'entre parenthèse, jusqu'à ce que de nouveaux résultats expérimentaux soient obtenus.

(1) L. W. ALVAREZ et R. CORNOG, *Phys. Rev.*, 1939, 56, 379. — (2) H. A. STRAUS, *Phys. Rev.*, 1941, 59, 430. — (3) G. E. VALLEY, *Phys. Rev.*, 1941, 59, 836. — (4) F. W. ASTON, *Proc. Roy. Soc. A.*, 1935, 149, 396. — (5) A. J. DEMPSTER, *Phys. Rev.*, 1936, 50, 98. — (6) W. A. LUB, *Proc. Roy. Soc.*, Amsterdam, 1935, 42, 253. — (7) J. J. MITCHELL, BROWN et R. D. FOWLER, *Phys. Rev.*, 1941, 60, 359. — (8) G. E. VALLEY, *Phys. Rev.* 1940, 57, 1058.

TABLE INTERNATIONALE DES ISOTOPES STABLES POUR 1941-1942

(Les chiffres en italique proviennent de mesures grossières ou indirectes, entre parenthèses ils sont douteux. w = isotope de faible abondance et indéterminée.)

Symbole	Numéro atomique (Z)	Nombre de masse (A)	Abondance relative (0/0)	Symbole	Numéro atomique (Z)	Nombre de masse (A)	Abondance relative (0/0)
H	1	1	99.98	La	20	46	0.0033
D		2	0.02			48	0.185
		3	10 ⁻⁷	Sc	21	45	100
He	2	4	100	Ti	22	46	7.94
Li	3	6	7.5			47	7.75
		7	92.5			48	73.45
Gl	4	9	100			49	5.52
B	5	10	20	V	23	51	100
		11	80	Cr	24	50	4.49
C	6	12	98.9			52	83.78
		13	1.1			53	9.43
N	7	14	99.62			54	2.30
		15	0.38	Mn	25	55	100
O	8	16	99.76	Fe	26	54	6.0
		17	0.04			56	91.6
		18	0.20			57	2.1
F	9	19	100			58	0.28
Ne	10	20	90.00	Co	27	59	100
		21	0.27	Ni	28	58	67.4
		22	9.73			60	26.7
Na	11	23	100			61	1.2
Mg	12	24	77.4			62	3.8
		25	11.5			64	0.88
		26	11.1	Cu	29	63	68
Al	13	27	100			65	32
Si	14	28	89.6	Zn	30	64	50.9
		29	6.2			66	27.3
		30	4.2			67	3.9
P	15	31	100			68	17.4
S	16	32	95.1			70	0.5
		33	0.74	Ga	31	69	61.2
		34	4.2			71	38.8
		36	0.016	Ge	32	70	21.2
Cl	17	35	75.4			72	27.3
		37	24.6			73	7.9
A	18	36	0.31			74	37.1
		38	0.06			76	6.5
		40	99.63	As	33	75	100
K	19	39	93.4	Se	34	74	0.9
		40	0.01			76	9.5
		41	6.6			77	8.3
Ca	20	40	96.97			78	24.0
		42	0.64			80	48.0
		43	0.145			82	9.3
		44	2.06	Br	35	79	50.6
						81	49.4
				Kr	36	78	0.35
						80	2.01
						82	11.53

Symbole	Numéro atomique (Z)	Nombre de masse (A)	Abondance relative (0/0)	Symbole	Numéro atomique (Z)	Nombre de masse (A)	Abondance relative (0/0)				
Kr	36	83	11.53	Te	52	124	4.5				
		84	57.11			125	6.0				
		86	17.47			126	19.0				
Rb	37	85	72.8			128	32.8				
		87	27.2			130	33.1				
Sr	38	84	0.56	I	53	127	100				
		86	9.86	Xe	54	124	0.094				
		87	7.02			126	0.088				
		88	82.56			128	1.90				
Y	39	89	100			129	26.23				
		Zr	40			90	48	130	4.07		
				91	11.5	131	21.17				
				92	22	132	26.96				
94	17			134	10.54						
Nb	41	93	100	136	8.95						
		Mo	42	92	14.9	Cs	55	133	100		
				94	9.40			Ba	56	130	0.101
				95	16.1					132	0.097
96	16.6			134	2.42						
97	9.65			135	6.6						
98	24.1	136	7.8								
Ru	44	96	5	137	11.3						
		(98)		138	71.7						
		99	12	La	57	139	100				
		100	14			Ce	58	136	w		
		101	22					138	w		
		102	30					140	89		
		104	17					142	11		
Rh	45	(101)	(0.1)	Pr	59			141	100		
		103	99.9			Nd	60	142	25.95		
		102	0.8					143	13.0		
		104	9.3					144	22.6		
105	22.6	145	9.2								
Pd	46	106	27.2	146	16.5						
		108	26.8	148	6.8						
		110	13.5	150	5.95						
		Ag	47	107	52.5	Sm	62	144	3		
				109	47.5			147	17		
Cd	48			106	1.4			148	14		
				108	1.0			149	15		
		110	12.8	150	5						
		111	13.0	152	26						
		112	24.2	154	20						
In	49	113	4.5	Eu	63	151	49.1				
		115	95.5			153	50.9				
		Sn	50			112	1.1	Gd	64	152	0.2
						114	0.8			154	1.5
						115	0.4			155	21
				116	15.5	156	22				
117	9.1			157	17						
118	22.5			158	22						
Sb	51	119	9.8	160	16						
		120	28.5	Tb	65	159	100				
		122	5.5			Dy	66	158	0.1		
		124	6.8					160	1.5		
		121	56					161	22		
		123	44					162	24		
		120	w	163	24						
Te	52	122	2.9	164	28						
		123	1.6	Ho	67	165	100				
						Er	68	162	0.25		
				164	2						

Symbole	Numéro atomique (Z)	Nombre de masse (A)	Abondance relative (0/0)	Symbole	Numéro atomique (Z)	Nombre de masse (A)	Abondance relative (0/0)		
Er	68	166	35	Os	76	188	13.3		
		167	24			189	16.2		
		168	29			190	26.4		
		170	10			192	40.9		
Tu	69	169	100	Ir	77	191	38.5		
Yb	70	168	0.06	Pt	78	192	0.8		
		170	2			194	30.2		
		171	9			195	35.3		
		172	23			196	26.6		
		173	17			198	7.2		
		174	37			Au	79	197	100
		176	12					Hg	80
Lu	71	175	97.5			198	10.11		
		176	2.5			199	17.03		
Hf	72	174	0.3			200	23.26		
		176	5			201	13.17		
		177	19			202	29.56		
		178	28	Tl	81	203	29.1		
		179	18			205	70.9		
		180	30	Pb	82	204	1.5		
Ta	73	181	100			206	23.5		
		W	74			180	0.2	207	22.7
						182	22.6	208	52.3
				183	17.3	Bi	83	209	100
184	30.1			Th	90			232	(100)
186	29.8	U	92			234	0.00		
Re	75			185	38.2	235	0.71		
				187	61.8	238	99.286		
		Os	76	184	0.018				
186	1.58								
187	1.64								

EXTRAITS DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 10 JUILLET 1942.

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

Sont nommés Membres de la Société : MM. VINCENT, ARMAND et BADRÉ.

La Société a reçu les thèses de Doctorat ès Sciences physiques suivantes :

M. H. NORMANT, Agrégé de l'Université : *Recherches sur la furfurylation des phénols, applications à diverses synthèses dans la série du propyl α coumaranne*, Paris, 1942. Imprimerie Barnéoud, à Laval (Mayenne).M^{lle} G. BENOIT : *Préparation et propriétés physiologiques de quelques hydroxyalcoyl-hydrazines*, Paris, 1942. Imprimerie R. Laumel.M. G. WÉTROFF : *Recherches chimiques et thermochimiques sur les composés du radical phosphonitrile*, Paris, 1942. Hermann et C^{ie}.M^{me} RAMART expose la seconde partie de ses travaux sur les relations entre la structure, l'absorption et la réactivité des corps organiques. Cette conférence, qui fut suivie avec non moins d'intérêt que la précédente, recueillie de nombreux applaudissements.*Relations entre la structure, l'absorption et la réactivité des corps organiques.*(2^e partie.)

Dans la première partie de son exposé, M^{me} RAMART a montré qu'à une absorption « limite » d'une fonction, correspond une réactivité chimique « limite » et que, parmi les causes qui modifient ces propriétés « limites » on doit considérer : 1^o les « couplages » qui s'exercent entre les atomes ou les radicaux voisins de la fonction; 2^o les déformations des angles valentiels d'atomes présents dans la fonction, déformations qui peuvent être provoquées soit par la fermeture d'une chaîne, soit par une attraction (ou une répulsion) électrostatique entre atomes ou radicaux voisins, soit encore par action mécanique (cas de radicaux très ramifiés).

Une explication de ces phénomènes ayant pour base la théorie électromagnétique de la lumière (R. Lucas), explication confirmée par des considérations s'appuyant sur la mécanique quantique (G. Allard) est en accord avec les faits observés.

L'étude des relations entre absorption, structure et réactivité chimique montre que :

1^o Si au voisinage d'une fonction (en α sur la chaîne ou en ortho sur un noyau) on introduit un élément ou un radical, il se produit toujours un changement d'absorption, même s'il s'agit d'un alcoyle qui pourtant est entièrement transparent dans tout l'U. V. moyen.

2^o Ce changement d'absorption est, dans tous les cas, accompagné d'une variation dans les vitesses de réaction de la fonction. Même si le substituant est un alcoyle (qui n'a qu'une faible réactivité), il peut, par sa présence, suivant la nature de la fonction, le type de réaction et, suivant aussi le milieu, augmenter ou diminuer la réactivité de la fonction de façon parfois considérable.

De l'ensemble des faits observés, il ressort que les variations dans les vitesses de réaction d'une fonction, suivant le nombre et la nature des substituants qui se trouvent à son voisinage, doivent être attribuées en grande partie, sinon uniquement, à des « couplages » ou à des déformations d'angles valentiels ayant pour conséquence de provoquer, selon les cas, soit des augmentations, soit des diminutions de réactivité de cette fonction.

Lorsqu'il y a lieu de considérer la possibilité d'un effet stérique (accumulation d'alcoyles près d'une fonction) l'expérience montre que cet effet peut, suivant la fonction, se traduire par un ralentissement ou par une exaltation des caractères fonctionnels, ce qui explique les si nombreuses contradictions auxquelles se heurte l'hypothèse de l'empêchement stérique.

SÉANCE DU VENDREDI 23 OCTOBRE 1942.

Présidence de M. G. DUPONT, Président.

Sont présentés pour être nommés Membres de la Société :

M. KEIZER (Ernest), Ingénieur-Chimiste, 97, rue des Poissonniers, Saint-Denis (Seine), présenté par MM. THESMAR et JOLIBOIS.

Société Anonyme PAYAN et BERTRAND, Matières Premières Aromatiques, Grasse (Alpes-Maritimes); présentée par MM. DELABY et CHAMPETIER.

M. LEROI (Eugène), Pharmacien, Interne des hôpitaux psychiatriques, Asile de Vaucluse, Épinay-sur-Orge (Seine-et-Oise); présenté par MM. J. A. GAUTIER et DELABY.

M. MONNET (Robert), Professeur Agrégé de Pharmacie à la Faculté de Médecine et de Pharmacie d'Alger, 98, boulevard Saint-Saëns, Alger; présenté par MM. CAUJOLLE et BERLANDE.

M. GIRARD (Louis), Ingénieur-Chimiste U. A. M., Licencié ès-Sciences, 19, avenue Pasteur, Salon de Provence (B.-d.-R.); présenté par M. IGOLEN et M^{me} de DORTAN-SONTAG.

L'INSTITUT DE CHIMIE DE MONTPELLIER; présenté par MM. MOUSSERON et GAY.

Les plis cachetés suivants ont été déposés à la Société :

Le 22 juillet 1942 par M. LOZAC'H (847); le 2 août par MM. DENIVELLE et GISLON (848); le 14 septembre par les Etablissements LEFRANC (849); le 25 septembre par M. JARROUSSE (850); le 26 septembre par M. TCHITCHIBABINE (851); le 21 octobre par MM. SCHMITT et LECREQ (852).

Sur deux tellures de molybdène,

par M. André MORETTE.

Les tellures de molybdène Te_2Mo et Te_3Mo , ont été obtenus par union directe des éléments au-dessus de 450° en tubes scellés sous vide.

Le ditellure Te_2Mo est stable au-dessous de 815° ; au-dessus de cette température, dans le vide, il se dissocie et donne le tellure Te_3Mo_2 , lequel, à son tour, à 960° , est complètement décomposé en tellure et molybdène.

Étude de quelques caractères physiques et chimiques de ces deux corps.

Méthodes générales de synthèse des carbures acénaphéniques,

par BUU-HOÏ et Paul CAGNIANT.

Quoique le noyau acénaphénique soit d'une grande importance théorique, biologique (carbures cancérigènes, composés cestrogènes) et industrielle (colorants indigoides), aucune méthode générale n'est encore connue jusqu'ici, permettant la synthèse des acénaphènes. Les auteurs se sont efforcés au cours du présent travail de combler cette lacune, et décrivent outre une méthode générale de préparation des acénaphènes-quinones, trois méthodes permettant de synthétiser des carbures acénaphéniques substitués en toutes positions.

Nouveaux exemples de réactions sujettes à l'empêchement dit stérique,

par BUU-HOÏ et Paul CAGNIANT.

Les auteurs montrent que l'action de la p-nitrosodiméthylaniline sur les groupes méthylènes réactifs, ainsi que l'hydrolyse des azométhines obtenues sont sujettes à l'empêchement dit stérique. Des applications de cette observation à la résolution de divers problèmes de chimie structurale sont indiquées.

Action de l'hypoiodite sur les bases pyridiniums substituées ou non dans le noyau,

par M. J.-A. GAUTIER.

L'absorption de l'iode en milieu alcalin par les pyridiniums, signalée par KARRER, SCHLENK et EULER, ne se produit que dans le cas où ces composés sont substitués dans le noyau pyridique. Les bis-pyridiniums consomment alors deux fois plus

d'halogène que les dérivés *mono*; les restes fixés à l'azote nucléaire n'interviennent pas. L'iode absorbé se retrouve intégralement sous forme d'iodure minéral, ce qui exclut l'hypothèse de la formation de produits de substitution iodés émise par SLOTTA et NEISSER.

Société chimique de France. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 30 MAI 1942.

Présidence de M. CHAMBON, Président.

Influence des interfaces sur la spécificité des liaisons organiques, par M. G. SANDOR.

Pour expliquer l'absence d'une isomérisation *cis-trans* dans les chaînes grasses saturées, nous sommes obligés d'admettre la théorie de WISCILENUS, à savoir que la liaison entre deux carbones méthyléniques est mobile. Mais dans un film monomoléculaire orienté aux interfaces ou aux surfaces libres, le carbone méthylénique qui supporte un radical polaire et un radical apolaire, ne peut plus être mobile.

Ainsi, si une synthèse organique s'effectuait uniquement aux interfaces, une isomérisation *cis-trans* devrait apparaître dans certaines chaînes grasses saturées. Enfin, l'isomérisation *cis-trans* dans les carbones méthyléniques, est en liaison directe avec la stéréoisomérisation dans le cas où ces carbones supportent quatre radicaux différents. On peut donc concevoir que la synthèse aux interfaces puisse sélectionner des antipodes optiques en l'absence de réactif optiquement actif. Ces faits pourraient avoir une grande importance au point de vue biologique. En effet, il n'est pas impossible que les processus biochimiques de synthèse soient localisés aux interfaces dans les cellules vivantes. On comprendra ainsi, en particulier, pourquoi tous les acides aminés entrant dans la composition des protéides appartiennent à la série L.

Action des métalloïdes sur les oxydes basiques, par MM. Marcel LEMARCHANDS et Ladislas SCHWARTZ.

Le soufre comme l'iode, le brome, le chlore, peut se fixer sur les oxydes basiques pour fournir un composé d'addition de formyle SOMe (Me divalent). Ce composé a été préparé avec Ag_2O : nous en donnons les propriétés physiques et chimiques. Ainsi s'établit la généralisation de l'action des oxydes basiques sur les métalloïdes, prévue par l'un de nous.

Rôle des sucres dans l'action désulfurante de B. Subtilis sur la cystéine, par Cl. FROMAGEOT et TCHEN PAU KIUN.

Des expériences précédentes ont montré que *B. subtilis* est capable de décomposer la *l*-cystéine en anaérobiose avec dégagement de H_2S . La vitesse de cette réaction s'était alors révélée très variable d'une préparation bactérienne à l'autre, et avait notamment diminué considérablement au fur et à mesure de l'évolution du travail, ce qui était l'indice manifeste d'une variation des bactéries utilisées, au cours de leur conservation au Laboratoire.

Ces premières expériences ont montré, en outre, que la vitesse du dégagement correspondant à la décomposition de la cystéine par l'organisme en question est considérablement accrue en présence de glucose. Le présent travail a pour but d'étudier systématiquement le rôle des sucres dans cette réaction. Les résultats obtenus sont les suivants :

1° Le glucose, le saccharose, le mannose, le fructose, le lactose, le galactose,

le maltose, accroissent très nettement le dégagement de H_2S , cet accroissement étant particulièrement important dans le cas du glucose (QH_2S atteignant 18 à 20).

2° Le xylose, l'arabinose et l'hexose diphosphate n'ont qu'une action négligeable.

3° La présence de glucose dans le milieu, non seulement élève considérablement la valeur de QH_2S , mais encore assure aux expériences une régularité tout à fait satisfaisante : que l'on ait affaire à des bactéries actives ou peu actives lorsqu'elles sont seules, l'on obtient à peu près toujours la même intensité de dégagement de H_2S en présence de glucose, cette intensité correspond à QH_2S compris généralement entre 15 et 20. Ces résultats permettent de conclure que l'irrégularité observée dans le comportement des bactéries en l'absence de glucose, doit être ramenée à l'irrégularité dans la teneur de ces bactéries en glycogène, générateur de glucose, et que ce sucre est indispensable au fonctionnement du système désulfurant de *B. subtilis*.

4° La spécificité optique de la réaction en présence de glucose est absolue, comme en l'absence de glucose : en aucun cas la *d*-cystéine ne donne lieu à un dégagement quelconque de H_2S .

Note sur un dosage simple du fluoroborate de potassium dans un mélange de sels neutres,
par A. GONARD.

L'auteur a appliqué au dosage de l'acide fluoborique la méthode que SCHUCHT et MOLLER ont employée pour doser l'acide fluosilicique.

La stabilité plus grande de BF_4H modifie un peu la technique relative à SiF_4H_2 .

SÉANCE DU 6 JUILLET 1942.

Présidence de M. CHAMBON, Président.

Dosage rapide du mercure dans la dibromo-oxy-mercurofluorescéine disodique,
par M. B. DREYON et M^{lle} VANSTEENBERGKE.

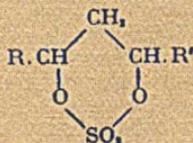
Pour doser Hg total, les auteurs proposent l'ionisation du Hg organique par action du chlore naissant produit au sein même de la solution par attaque chlorhydrique de ClO_2K , et son dosage par la méthode cyano argentimétrique; une prise d'essai de 0,5 g suffit. Le dosage ne demande que 30 minutes. Les pertes de Hg par volatilisation au cours de la minéralisation ne sont pas à redouter. Les résultats concordent à moins de 1 0/0 près.

La recherche et le dosage du Hg métallique et du Hg minéral (impuretés), sont également décrits.

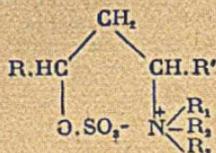
Sur les sulfates cycliques des diols.

MM. J. LICHTENBERGER et M. R. LICHTENBERGER communiquent ce qui suit :

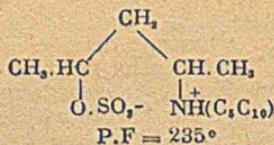
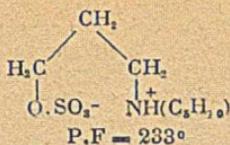
Dans une note précédente (séance du 20 décembre 1941 de la Section de Lyon de la Société Chimique de France) l'obtention de sulfates neutres cycliques des diols- β du type :



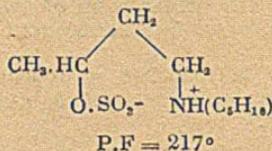
par sulfatation directe à l'oléum des diols correspondants a été signalée, ainsi que l'addition de l'ammoniaque ou des amines à ces sulfates avec obtention de sels d'ammonium internes du type :



C'est ainsi qu'ont été obtenus les dérivés diprimaires et disécondaires suivants :



Lorsqu'on a affaire à un sulfate cyclique du type primaire-secondaire, l'addition conduit au sel d'ammonium interne où le reste sulfate est fixé au carbone secondaire, et le reste ammonium au carbone primaire, par exemple :



L'hydrolyse acide de ces sels d'ammonium internes conduit aux aminoalcools correspondants.

C'est ainsi qu'ont été préparés à partir du sulfate neutre cyclique du β -butylène-glycol : l'amino-1 butanol-3, le diméthylamino-1 butanol-3, le pipéridino-1 butanol-3, le benzylamino-1 butanol-3 (Liq. Eb. 152° - $154^\circ/12$ mm) et le sel d'ammonium quaternaire de pyridinium butanol (chloroplatinate $(\text{C}_5\text{H}_{14}\text{ONCl})_2\text{PtCl}_4$; F. = 141°).

Les trois premiers aminoalcools précités étaient déjà connus, mais avaient été préparés par d'autres voies, et ont été identifiés par comparaison.

Ce mode d'obtention des aminoalcools à partir des sulfates cycliques de β -diols est intéressant, étant donné que la préparation classique des aminoalcools par ouverture des époxydes par les bases aminées, facile à réaliser sur les α -époxydes, ne paraît pas réussir avec les β -époxydes.

Préparation des cétones diéthyléniques.

MM. J. COLONGE et DUMONT, ont appliqué aux chlorures d'acides éthyléniques, la méthode que J. Colonge et K. Mostafavi (*Bull. Soc. Chim.*, 1939, 6, 335) ont instituée pour la préparation des cétones monoéthyléniques.

Pour cela, ils ont fait réagir sur l'isobutylène et sur le triméthyléthylène, en présence de petites quantités de chlorure stannique, les chlorures d'acides suivants : β , β -diméthylacryle, triméthylacryle, allylacétyle et undécylényle. Ils ont pu ainsi synthétiser avec des rendements oscillant entre 40 et 70 0/0, les cétones suivantes :

Diméthyl-2.6-heptadiène-2.5-one-4 (phorone) F = 28° ; E_{11} = 79° - 80° ;

Triméthyl-2.4.6-heptadiène-2.5-one-4, E_{11} = 83° - 85° ;

Tétraméthyl-2.3.5.6-heptadiène-2.5-one-4, E_{11} = 110° - 114° ;

Méthyl-2 octadiène-2.7-one-4, E_{11} = 77° - 78° ; semicarbazone, F = 112° ;

Diméthyl-2.3-octadiène-2.7-one-4, E_{11} = 85° ; semicarbazone F = 162° ;

Diméthyl-2.3-tétradécadiène-2.13-one-4, E_{11} = 163° - 167° .

Dosage du sulfate de sodium en présence de fluorure de sodium dans le fluorure de sodium impur,

par M. M. LEMARCHANDS et M^{lle} S. PERRACHON.

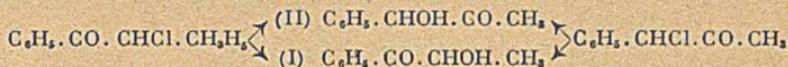
Dans cette étude, on a établi les équilibres de saturation de fluorure de baryum dans l'eau et dans les solutions de chlorure de sodium de concentration 2, 20, 200, 2000 millimoléculesgrammes par litre; ceux du sulfate de baryum dans les mêmes solutions. De là, il a été possible de calculer les coefficients d'activité des solutions de NaCl et de BaF₂. Le calcul des constantes d'équilibre correspondantes a été fait. On a déduit la constante d'équilibre de la réaction de dissolution de SO₄Ba dans NaF. Cette formule rend possible le calcul de la concentration d'équilibre de SO₄Na, en présence de NaF en solution, et des deux corps de fond SO₄Ba et BaF₂. Elle montre que pour qu'un pareil équilibre soit réalisé, il faut que la concentration de NaF soit faible. On en déduit facilement que le dosage du sulfate de soude dans le sel impur NaF n'est pas possible, à moins que la proportion du sulfate de soude soit forte. On peut alors, en pesant le poids de sulfate de baryte corriger le dosage par la connaissance exacte du sulfate de soude en équilibre dans la solution.

Société Chimique de France. — Section de Nancy.

SÉANCE DU 26 JUIN 1942.

M. G. RICHARD communique ce qui suit :

En faisant agir une solution hydroalcoolique normale de soude, soit sur la chloro-2-phényl-1-propanone-1, soit sur la chloro-1-phényl-1-propanone-2, on obtient non pas le cétole correspondant, mais un mélange de deux cétoles isomères :



La séparation de ces deux cétoles isomères a pu être effectuée par le bisulfite de sodium. Celui-ci donne avec le cétole (II) une combinaison cristallisée permettant de régénérer ce cétole et qui, traitée soit par le chlorure de benzoyle, soit par le chlorhydrate de semi-carbazide, fournit le benzoate et la semicarbazone correspondants, chacun à l'état pur, c'est-à-dire non mélangé du dérivé correspondant du cétole (I). Contrairement à FAVORSKI et TEMNIKOVA, qui ont d'ailleurs opéré dans des conditions différentes, on peut affirmer que la phényl-1-propanol-1 one-2 et la phényl-1 propanol-2 one-1 ne fournissent pas la même semicarbazone, mais qu'à chacune d'elles correspond une semicarbazone distincte, à savoir l'une fusible à 193° pour le benzoylméthylcarbinol, l'autre fusible à 181°-182° pour l'acétylphénylcarbinol.

2-Méthylbenzthiazol. Hydrogènes mobiles nouveaux.

par MM. COURTOT et TCHELITCHEFF.

Préparation du méthylbenzthiazol. — Réduction de l'o-dinitrodiphényldisulfure en suspension dans l'acide acétique par le Zn pulvérisé. Essorage de l'acétate de Zn insoluble dans l'acide acétique; distillation de l'acide acétique; action de l'anhydride acétique à ébullition; neutralisation et entraînement à la vapeur du (2) méthylbenzthiazol $\text{C}_8\text{H}_7\text{NS}$.

Nous avons préparé le chlorhydrate $\text{C}_8\text{H}_7\text{NS}, \text{HCl}$ F = 173-174°
 — — le sulfate $\text{C}_8\text{H}_7\text{NS}, \text{SO}_3\text{H}$ F = 171-172°
 — — le nitrate $\text{C}_8\text{H}_7\text{NS}, \text{NO}_3\text{H}$ F = 126°

Hydrogène mobile du méthylbenzthiazol. — Présence d'un H mobile par action sur le bromure d'éthylemagnésium en quantités équimoléculaires et par action du NH_2Na .

La quinaldène $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}$ donne aussi le magnésien par action sur la bromure d'éthylemagnésien; présence d'un hydrogène mobile.

Acide benzthiazolacétique par carbonatation du bromure de méthylène benzthiazolmagnésien; cristaux légèrement jaunes F = 101°-103°. Préparé sels de Na, K, NH_4 , Ag. Dérivé éthylo F = 191°.

Diphénylméthylènebenzthiazol carbinol $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{ONS}$. — Action de la benzophénone sur le bromure de méthylènebenzthiazolmagnésium. Aiguilles blanches F = 194°-195°; Eb = 272°.

Recherches dans la série du Fluorène;

par MM. COURTOT et MOREAUX.

La réduction de la 2.5-dinitrofluorénone par le sulfure de sodium conduit à la 2.5-diaminofluorénone F = 200° (corrigé) aiguilles violet foncé, très soluble dans l'alcool.

2.5-diacytyldiaminofluorénone F = 326° (corrigé) cristaux jaunes (tétraline).

2.5-dibenzoyldiaminofluorénone F = 347° (corrigé) cristaux orangé (tétraline).

La décomposition du tétrazoïque de la 2.5-diaminofluorénone par le bromure cuivreux avec un peu de poudre de cuivre conduit à la 2.5-dibromofluorénone F = 181° (corrigé) cristaux jaune franc (tétraline).

La réduction de la 2.5-dinitrofluorénone par l'hydrogène sulfuré en milieu alcoolique légèrement ammoniacal conduit à la (2.5) aminofluorénone F = 219° (corrigé) rouge brunâtre (alcool). Chlorhydrate blanc avec une pointe de jaune.

(2.5)-acétylamino nitrofluorénone F = 294° (corrigé) cristaux jaune orangé.

(2.5)-benzoylamino nitrofluorénone F = 243° (corrigé) cristaux orangé-rouge.

Cristallisés tous deux dans l'acide acétique.

Etude de synthèse des sulfinones d'hydrocarbures polynucléaires;
par MM. COURTOT et KOSERTCHOUK.

En mettant une solution de fluorène dans le chloroforme en présence d' Cl_2Al (en se proposant de faire réagir sur le composé chloroaluminique le SOCl_2) on constate qu'il y a réaction avec formation de résines insolubles qui, à l'analyse, se rapprochent du corps $\text{C}_{11}\text{H}_{16}-\text{CHO}$, probablement très polymérisé. Le sulfate d'hydroxylamine réagit avec léger dégagement de chaleur et mise en liberté d'acide sulfurique.

Par action de SOCl_2 sur le magnésien du fluorène, il se forme le sulfure de fluorenyl et, dans des conditions particulières, le difluorenyl et un autre carbure, le difluorenylfluorène $\text{C}_{11}\text{H}_{16}$. $F = 261^\circ-263^\circ$.

Oxydés par OPb à $320^\circ-360^\circ$, les deux carbures se transforment en dibiphénylène éthène.

Sur les complexes métalli-périodiques;
par M. MALAPRADE.

Il a été isolé à l'état cristallisé des argentipériodates où l'argent est entièrement à l'état trivalent, et de composition $21, +/\text{Ag}_3^+ / 6\text{M}^+$ ou $\text{M}^+ = \text{K}^+$ ou Na^+ .

Ces composés ont beaucoup d'analogies avec les cupriperiodates de Cuivre trivalent, antérieurement décrits. Ils se décomposent en milieu acide, l'argent trivalent repassant à l'état monovalent. Cette décomposition s'accompagne d'une réduction induite, en acide iodique, d'une fraction de l'acide périodique libéré. La cause en est vraisemblablement que l'ion Ag_3^+ ne donne pas directement Ag^+ , mais passe intermédiairement à l'état d'ion Ag_2^+ , instable, et donnent ensuite soit Ag^+ , soit, par rencontre avec les ions périodiques, une réduction de ces derniers suivante :



L'étude de ce phénomène est poursuivie.

Cobalt Raney; par J. AUBRY.

Le cobalt divisé, préparé par attaque alcaline d'un alliage aluminium-cobalt, présente en chimie minérale des analogies très nettes avec le nickel et plus encore avec le fer Raney.

La réactivité du cobalt Raney sur l'oxygène de l'air et sur l'eau est cependant moins marquée que celle du fer. Mais, comme ce métal, il réduit divers oxydants dont les perchlorates; il est passivé par l'acide chromique; il ne s'amalgame directement qu'en milieu acide et il est sans action sur le tétrachlorure de carbone.

$\alpha\alpha'$ -Polybenzylcyclohexanones et $\alpha\alpha'$ -tétrahexahydrobenzylcyclohexanone;
par MM. R. CORNUBERT et G. MORELLE.

Précédemment (*C. R.*, 1939, 208, 1409), il a été indiqué qu'il existait peut-être une troisième $\alpha\alpha'$ -dibenzylcyclohexanone $F = 105^\circ$ (les deux autres fondant à 55° et à 122°), ce qui serait en opposition avec les prévisions qu'on peut faire en utilisant la représentation plane du noyau cyclohexanique.

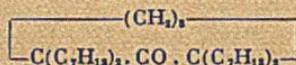
Comme le noyau cyclopentanique ne peut être que plan, MM. R. CORNUBERT et G. MORELLE ont essayé de reproduire la série des $\alpha\alpha'$ -polybenzylcyclopentanones pour la confronter avec celle des $\alpha\alpha'$ -polybenzylcyclohexanones. Ils ont isolé les dérivés suivants :

	Cyclopentanones F	Cyclohexanones F
α,α' -Dibenzyl.....	—	69-70
α,α' -Dibenzyl.....	39 et 58	55 et 122 (et peut-être 105)
α,α,α' -Tribenzyl.....	98-99	61-63
$\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tétra-benzyl.....	167	174

et n'ont donc pas trouvé d'isomère cyclopentanique en surnombre à un degré quelconque de la benzylation.

Possédant ainsi des cétones de plus en plus chargées, ils ont encore cherché à isoler une cétone ne donnant pas d'alcool secondaire par le sodium et l'alcool.

Les $\alpha\alpha'$ -tétra-benzylcyclopentanone et cyclohexanone ayant donné leurs alcools secondaires avec des facilités relatives par le sodium et l'alcool absolu additionné de 50 0/0 de benzène, MM. R. CORNUBERT et G. MORELLE ont préparé l' $\alpha\alpha'$ -tétra-hexahydrobenzylcyclohexanone $F = 124^\circ$.



par l'hydrogénation au platine de l' α '-tétrahexahydrobenzyl cyclohexanone dans l'éther sous une pression de 35-40 0/0 d'hydrogène. La réduction de cette cétone s'est révélée très pénible sous l'influence du sodium et de l'alcool absolu; par l'alcool isoamylique et le sodium, neuf opérations ont encore été nécessaires en utilisant 10 fois la quantité théorique de sodium pour atteindre un alcool de point de fusion fixe ($F = 128-130$). Il y a donc dans ce cas une réelle difficulté de réduction.

Composition azotée de l'orge. Influence de la température sur la fraction « sel soluble »;
par MM. URION et GOLOVITCHENKO.

Le fractionnement de la matière azotée de l'orge a été effectué par BISHOP, sur les orges anglaises. Cet auteur épuise successivement la farine d'orge par le sulfate de potasse à 5 0/0, puis par l'alcool à 70°. Il détermine, par la méthode de KJELDAHL, l'azote total et l'azote soluble dans chacun des solvants. De ces trois portions: azote « sel soluble », azote « soluble dans l'alcool », « azote insoluble », la dernière fraction « azote insoluble » semble rester constante, lorsque la variété de l'orge ne change pas. BISHOP en conclut que c'est une « propriété variétale ».

L'application de cette méthode aux orges françaises nous a révélé des irrégularités dépassant largement les erreurs expérimentales, ce qui nous a conduit à étudier le problème de plus près.

Nous avons pu constater, en effet, que le taux d'azote « sel soluble » variait avec la finesse de la mouture qui n'est pas définie dans la méthode de BISHOP. L'étude systématique de l'influence de la finesse de la mouture nous a montré que le taux d'azote dans la fraction « sel soluble » augmentait d'abord avec le degré de finesse de la mouture et qu'il devenait ensuite sensiblement constant, lorsque l'on avait pratiquement détruit l'organisation cellulaire de la farine.

Comme l'extraction à l'alcool n'est pas sensiblement influencée par le degré de mouture, nous avons donc constaté un déplacement en sens inverse du taux de l'azote insoluble. On arrive, dans ces conditions, à retrouver l'hypothèse initiale de BISHOP, mais précisée: il semble que, lorsque la mouture est suffisante pour détruire l'organisation cellulaire, le taux d'azote de la portion insoluble représente bien une propriété variétale.

Telle quelle, cette méthode d'investigation doit encore présenter des défauts, car les résultats obtenus subissent parfois des variations irrégulières, dépassant les erreurs de dosage. Notre attention a été attirée par le fait que des essais effectués en été ne correspondaient pas exactement aux mêmes essais effectués en hiver. Nous avons donc recherché systématiquement l'influence de la température sur l'extraction par le sulfate de potasse.

On constate alors que le taux d'azote « sel soluble » d'une farine où l'organisation cellulaire a été détruite, varie avec la température d'extraction: maximum à 0°, ce taux diminue régulièrement avec la température. La portion non dissoute à température plus élevée se retrouve, partie dans la fraction soluble dans l'alcool, partie dans la fraction insoluble.

Ces études permettent de montrer que, pour avoir des résultats ayant une signification réelle, il faut préciser les conditions d'application de la méthode de BISHOP:

1° Opérer sur une farine ayant une mouture suffisamment poussée, pour que l'organisation cellulaire soit détruite;

2° Préciser la température d'extraction par la solution de sulfate de potasse; nous choisirons la température de 0° comme plus facile à réaliser.

Il semble, de plus, que l'on ait la preuve que le fractionnement de BISHOP ne correspond pas à la séparation d'espèces chimiques définies, à moins que cette variation de solubilité de la fraction « sel soluble » ne corresponde à la dissociation ou à l'hydrolyse d'un complexe initial.

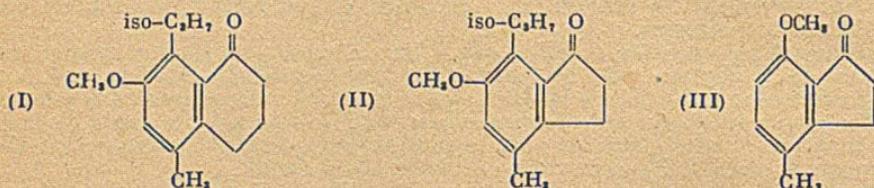
MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 109. — Synthèse d' α -hydrindones substituées à partir du *p*-crésol et du thymol; par M. Paul CAGNIANT (26.5.42).

L'auteur décrit la synthèse et les propriétés de plusieurs corps nouveaux à partir des dérivés chlorométhylés des esters méthyliques du thymol et du *p*-crésol.

Dans un précédent mémoire (1), ont été décrites les synthèses de quelques cétones cycliques odorantes : la 8-isopropyl 7-méthoxy 5-méthyl-1-tétralone-I (I) et la 7 *ter*-butyl-1-tétralone, celle-ci possède une odeur musquée et son hydrindone correspondante : la 6 *ter*-butyl-1-hydrindone a une odeur totalement différente.

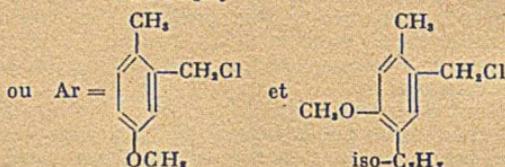
Il était intéressant de préparer la 7-isopropyl-6-méthoxy-4-méthyl-1-hydrindone-II et de comparer



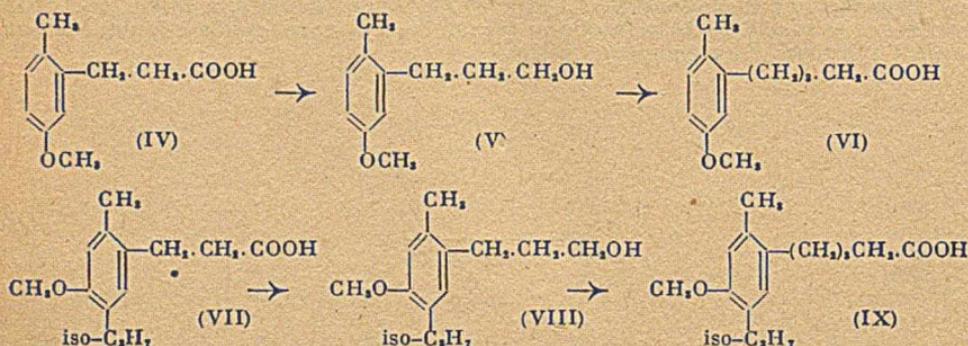
son odeur à celle de I. Contrairement à l'hydrindone *ter*-butylée, la cétone II possède une odeur analogue à celle de I quoique un peu plus faible : en effet, elle dégage, quand on la vaporise sur une plaque chauffante, un parfum suave rappelant celui de l'encens.

La synthèse de la 7-méthoxy-4-méthyl-1-hydrindone III a été effectuée, mais l'odeur est sans intérêt.

Les cétones II et III ont été synthétisées par la méthode classique : les dérivés chlorométhylés (2) des esters méthyliques du *p*-crésol et du thymol ont été condensés avec le malonate d'éthyle sodé, les esters benzylmaloniques correspondants



saponifiés et les acides benzylmaloniques substitués obtenus décarboxylés en acides 2-méthyl-5-méthoxy- β -phénylpropionique IV et 2-méthyl-3-méthoxy-5-isopropyl- β -phénylpropionique VII.



Les chlorures de ces acides ont été cyclisés par AlCl_3 au sein du benzène en cétones II et III sans qu'il se produise ni déméthylation du OCH_3 , ni coupure du radica isopropyle.

Dans le but de préparer les benzosubérones substituées correspondant à II et à III, les esters méthyliques de IV et de VII ont été réduits en alcools γ phénylpropyliques V et VIII dont les bromures condensés avec le malonate sodé ont conduit aux acides δ -phénylvalérianiques substitués VI et IX. Les chlorures de ces acides traités par AlCl_3 en solution nitrobenzénique ne se laissent pas cycliser.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

2-méthyl-5-méthoxybenzylmalonate d'éthyle : 60 g du dérivé chlorométhylé de l'ester méthylique du *p*-crésol préparé selon (2) sont ajoutés goutte à goutte à la solution refroidie de 60 g de malonate d'éthyle en 100 g d'alcool absolu et 8 g Na; la réaction démarre et est assez violente, on chauffe deux heures pour terminer et traite comme d'habitude.

$\text{Eb}_{11} = 218^\circ\text{-}220^\circ$ liquide très visqueux. Poids obtenu, 85 g. Par saponification par HOK alcoolique deux heures à reflux on obtient l'acide malonique que je n'ai pas isolé. Cet acide est décarboxylé rapidement par chauffage à 200° pendant trente minutes. Par distillation l'acide IV est obtenu sous forme d'un liquide très visqueux qui cristallise peu à peu : $\text{Eb}_{11-14} = 200^\circ\text{-}203^\circ$. Petits cristaux blancs, $F = 60^\circ$ ($\text{C}_6\text{H}_6 +$ éther de pétrole). Poids obtenu, 50 g.

Analyse : $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_6$ C : Trouvé : 67,8 0/0 Calculé 68,04 0/0
H : Trouvé : 7,3 0/0 Calculé 7,21 0/0

Chlorure de l'acide IV : 11 g d'acide en 30 cl de CHCl_3 sec et 10 g de SOCl_2 sont chauffés une heure à reflux, puis le solvant et l'excès de SOCl_2 sont chassés dans le vide.

$\text{Eb}_2 = 150^\circ$ liquide incolore, rendement quantitatif. Analyse : Dosage du chlore $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Cl}$: Cl : Trouvé 16,5 0/0. Calculé 16,75 0/0.

Amide de l'acide IV : 1 g du chlorure précédent est versé dans 50 cl d'ammoniaque concentrée.

$F = 168^\circ\text{-}169^\circ$, aiguilles fines et longues solubles dans l'alcool à chaud.

Analyse : $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$ N Trouvé 7,33 0/0 Calculé 7,25 0/0

Cyclisation en cétone III : 11 g de chlorure sont dissous en 100 cl de benzène déthiophéné et refroidis à -10° , on ajoute peu à peu 10 g de Cl_2Al et laisse une nuit à température ordinaire, puis décompose et traite comme d'habitude.

$\text{Eb}_{1-10} = 160^\circ\text{-}165^\circ$ cristallise aussitôt.

$F = 86^\circ$, assez peu soluble dans l'alcool froid, longues aiguilles incolores.

Analyse : $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2$ C : Trouvé 75,3 0/0 Calculé : 75,0 0/0
H : Trouvé 6,7 0/0 Calculé 6,82 0/0

Semicarbazone : poudre cristalline blanche peu soluble dans l'alcool.
 $F = 285^\circ$ (suinte vers 260°).

Analyse : $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$ N Trouvé 17,71 0/0 Calculé 18,02 0/0

Ester méthylique de l'acide IV : 40 g d'acide sont dissous en 100 g d'alcool méthylique absolu et saturés par ClH sec à froid. On chauffe ensuite deux heures à reflux, chasse l'excès d'alcool dans le vide et isole le produit.

$\text{Eb}_2 = 148^\circ\text{-}150^\circ$. Poids obtenu, 35 g, liquide d'odeur assez agréable.

Alcool V : L'ester précédent a été réduit par Na et l'alcool isoamylique selon la technique de Darzens.

$\text{Eb}_2 = 154^\circ\text{-}155^\circ$. Poids obtenu à partir de 32 g d'ester 23 g; liquide visqueux sans odeur appréciable.

Phényluréthane : $F = 74^\circ 5$ (éther de pétrole), petites aiguilles très fines.

Analyse : $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ N Trouvé : 4,41 0/0 Calculé 4,68 0/0

Bromure de 2-méthyl-5-méthoxyphényl- γ -propyle : On traite l'alcool précédent par PBr_3 en solution chloroformique selon la technique habituelle.

$\text{Eb}_2 = 151^\circ\text{-}152^\circ$. Poids obtenu à partir de 20 g d'alcool : 17 g liquide incolore assez fluide.

2-méthyl-5-méthoxy-phényl- γ -propylmalonate d'éthyle : 17 g de bromure sont ajoutés à la solution de malonate sodé obtenue à partir de 15 g de malonate d'éthyle 25 g d'alcool et 1,7 g Na. On chauffe dix heures et traite :

$\text{Eb} = 215^\circ\text{-}217^\circ$, liquide très visqueux. Poids obtenu : 15 g.

Par saponification et décarboxylation on obtient l'acide VI.

$\text{Eb} = 200^\circ\text{-}205^\circ$ cristallise de suite.

$F =$ dans l'éther de pétrole : $54\text{-}55^\circ$.

Analyse : $C_{11}H_{11}O_2$ C : Trouvé 70,15 0/0 Calculé 70,27 0/0
H : Trouvé 7,89 0/0 Calculé 8,1 0/0

Le chlorure de cet acide est obtenu comme celui de IV :

Eb_{10} = 172°-175°, liquide incolore huileux.

Amide de VI : le chlorure précédent est traité par l'ammoniaque concentrée. Très soluble dans l'alcool F = 95° cristallisé dans l'alcool dilué et recristallisé dans C_6H_6 + ligroïne.

Analyse : $C_{11}H_{11}O_2N$ N Trouvé 6,12 0/0 Calculé 6,33 0/0

2-méthyl-4-méthoxy-5-isopropyl-benzylmalonate d'éthyle : 45 g de chlorure de 2-méthyl-4-méthoxy-5-isopropylbenzyle préparé selon (2) sont condensés avec le malonate sodé (65 g d'alcool 5,4 g Na et 45 g de malonate).

Eb_{10} = 217°-220°, liquide incolore très visqueux. Poids obtenu, 60 g.

Acide-2-méthyl-4-méthoxy-5-isopropyl-benzyl-malonique : L'ester précédent a été saponifié par KOH alcoolique. Cristallisé dans C_6H_6 + ligroïne.

F = 183°-185°, poudre cristalline perdant CO_2 en fondant, très soluble dans l'alcool, presque insoluble dans C_6H_6 .

L'acide malonique se décarboxyle très facilement et donne l'acide VII.

Eb_{11} = 225° cristallisant aussitôt. F = 85°-86° (C_6H_6 + ligroïne) feuilles cireuses.

Chlorure de l'acide VII : Eb_{11} = 175°, cristallise. F = 35°-36°.

Amide de l'acide VII : Très soluble dans l'alcool, cristallise en touffes. F = 96°. Cristallise de C_6H_6 en fines aiguilles.

Analyse : $C_{11}H_{11}O_2N$ N Trouvé 5,78 0/0 Calculé 5,95 0/0

Cyclisation en cétone II : 7 g de chlorure en 80 cl de benzène sec déthiophéné sont additionnés à — 10° de 10 g d' $AlCl_3$, on laisse reposer à température ordinaire vingt-quatre heures puis décompose et traite.

Eb_{12} = 180°-185°, cristallise aussitôt.

Prismes incolores, durs, peu solubles dans l'alcool froid. F = 138°.

Analyse : $C_{11}H_{11}O_2$ C Trouvé 77,06 0/0 Calculé 77,11 0/0 H Trouvé 8,03 Calculé 8,25 0/0

Semi-carbazone : Se forme très difficilement, au bout de quinze jours; on n'en obtient pas suffisamment pour la purifier.

Oxime : Magnifiques aiguilles incolores. F = 175° (de l'alcool dilué).

Analyse : $C_{11}H_{11}O_2N$ N Trouvé 5,84 0/0 Calculé 6 0/0

Ester méthylique de l'acide VII : Obtenu comme celui de IV.

Eb_{10} = 171°, liquide d'odeur fruitée.

Alcool VIII : 20 g d'ester précédent sont réduits selon la technique habituelle, on obtient 12 g d'alcool.

Eb_{10} = 176°-177°, liquide très visqueux d'odeur aromatique agréable.

Phényluréthane : Cristallise dans l'alcool. F = 85°5, petites aiguilles très fines.

Analyse : $C_{11}H_{11}O_2N$ N Trouvé 4,03 0/0 Calculé 4,10 0/0

Bromure de 2-méthyl-4-méthoxy-5-isopropyl- γ -phénylpropyle : 12 g d'alcool VIII dissous dans 50 cl de $CHCl_3$, sont additionnés en refroidissant de 8 g de PBr_3 , on laisse reposer douze heures et chauffe une heure à 50° puis traite.

Eb_{10} = 178°-180°, liquide épais. Poids obtenu : 10 g.

2-méthyl-4-méthoxy-5-isopropyl-phényl- γ -propylmalonate d'éthyle : Le bromure est condensé avec le malonate sodé. On obtient 3 g d'ester.

Eb_{10} = 220°-230° qui, saponifié et distillé (avec décarboxylation), nous donne 1,5 g d'acide IX (à partir de 3 g d'ester).

Eb_{10} = 225°-230°, liquide ne cristallisant pas.

Analyse : $C_{11}H_{11}O_2$ C Trouvé 72,19 0/0 Calculé 72,72 0/0 H Trouvé 8,95 0/0
Calculé 9,09 0/0

Cet acide, converti en chlorure et traité par $AlCl_3$ en solution de nitrobenzène, ne s'est pas cyclisé.

(1) Paul CAGNIANT et BUU HOI, B, [5] 8, 1942, p. 111 à 121. — (2) R. QUELET, *Comptes rendus Acad. des Sc.*, 1934, 198 I, 102.

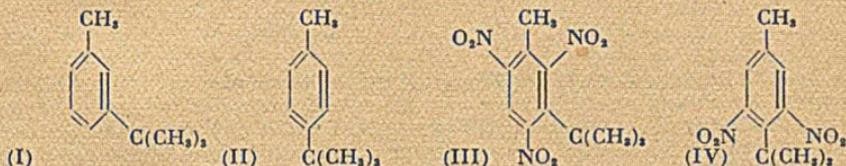
N° 110. — Clivage et migrations de radicaux tertibutyles au cours des réactions chimiques (I^{er} mémoire) : Structure des tertibutyltoluènes; par MM. BUU-HOI et P. CAGNIANT (1.5.42).

Les auteurs montrent que, contrairement à l'opinion admise actuellement, le carbure provenant de l'action du chlorure de tertibutyle sur le toluène en présence d'AlCl₃ est bien le *m*-tertibutyltoluène, différent du carbure obtenu quand on emploie comme catalyseur FeCl₃, et qui est le dérivé para.

Ils montrent ensuite que l'acide sulfurique concentré transpose l'un et l'autre de ces deux carbures en un mélange en proportions constantes de méta + para. Une théorie ionique de ce phénomène est proposée.

Au cours de l'étude systématique que nous avons entreprise sur la synthèse et les propriétés des cétones odorantes du groupe des α -indanones, α -tétralones et α -benzosubérone possédant des radicaux ramifiés dans leur molécule (1), nous avons constaté qu'il règne encore maintenant une grande confusion dans la littérature chimique en ce qui concerne la question de la structure des divers tertibutyltoluènes connus. C'est ainsi que Baur (2), faisant agir le chlorure de tertibutyle sur le toluène en présence d'AlCl₃, déclare obtenir uniquement du *m*-tertibutyltoluène (1).

En effet, la nitration poussée du produit de la réaction fournit un dérivé trinitré caractéristique (III), alors que si le carbure en question était constitué en partie ou en totalité par du *p*-tertibutyltoluène, l'effet directeur en méta bien connu des groupes -NO₂ aurait eu pour effet de provoquer la formation exclusive ou partielle d'un dérivé dinitré (IV). D'autre part, en oxydant son carbure, Baur



obtient uniquement les acides *m*-tertibutylbenzoïque et isophtalique. Quelques années plus tard, Bialobrzski (3), en condensant le chlorure de tertibutyle avec le toluène en présence de FeCl₃ comme catalyseur, obtient un carbure unique, isomère de (I), et pour lequel cet auteur admet la constitution d'un *p*-tertibutyltoluène (II).

En effet, la nitration conduit à un dérivé dinitré, l'oxydation chronique à l'acide *p*-tertibutylbenzoïque, et l'oxydation nitrique à l'acide téraphtalique. Les résultats obtenus par Baur comme par Bialobrzski semblent mettre hors de doute le fait que la tertibutylation du toluène en présence d'AlCl₃ fournit uniquement le carbure méta, alors que la réaction catalysée par FeCl₃ donne exclusivement le dérivé para.

D'ailleurs, en raison de ses relations avec la chimie des muscs nitrés, le *p*-tertibutylbenzène a été souvent étudié par divers auteurs, en particulier par Verley (4) qui a également obtenu un dérivé dinitré comme produit de nitration. Auwers (5) a également étudié ce dérivé dinitré, ainsi que Battegay et Haefely (6).

La question était donc claire jusqu'en 1930, où J. B. Shoemith et J. F. Mac Gechen (8), reprenant les expériences de Baur aussi bien que celles de Bialobrzski, arrivent à la conclusion que les réactions de Friedel et Crafts en question conduisent non à des corps purs, mais à des mélanges de *m*- et de *p*-tertibutyltoluènes, et cela, dans les proportions constantes de 65-70 % pour le premier et 30-35 % pour le second carbure, que le catalyseur employé soit Cl₃Al ou Cl₃Fe. Dans chacun des cas, le carbure qui résulte de la réaction est traité, en vue du dosage des deux composants, selon deux méthodes :

1° Par SO₃H₂ concentré à température ordinaire, qui donne deux portions : l'une soluble oxydable en acide *m*-tertibutylbenzoïque; l'autre, insoluble, oxydable en un isomère, l'acide *p*-tertibutylbenzoïque.

2° Par sulfonation au moyen de SO₃H₂ à chaud, et fractionnement des sulfonates de Ba obtenus : ces sels une fois isolés, sont de nouveau convertis en carbures, lesquels sont oxydés comme ci-dessus en acides tertibutylbenzoïques; Shoemith et Mac Gechen concluent de leurs expériences que le carbure de Baur et celui de Bialobrzski sont identiques, et constitués par un mélange méta + para. L'emploi du nitrobenzène comme solvant de réaction leur a donné les mêmes résultats.

Plus récemment, au cours d'un travail sur la nitration des alcoylbenzènes, Brady et Lahiri (7), qui apparemment, n'ont pas eu connaissance des doutes émis par Shoemith et Mac Gechen sur la pureté du *p*-tertibutyltoluène, montrent que la nitration de ce carbure fournit le 2.6-dinitro-4 tertibutyltoluène, identique au produit de Bialobrzski, Verley et Auwers. A partir de ce corps, ces auteurs

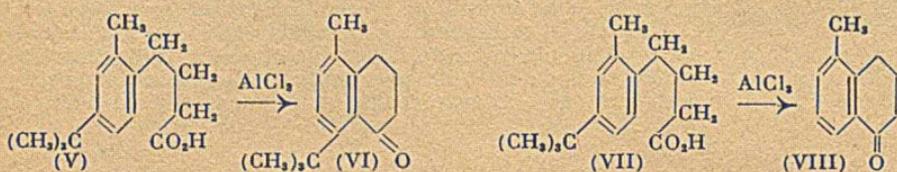
ont préparé une série de dérivés univoques, dont les constitutions démontrent la structure du carbure initial.

Les arguments présentés par les deux camps opposés nous ayant paru également plausibles, nous avons jugé nécessaire de reprendre une fois pour toutes l'étude de la question de la structure des tertio-butyltoluènes, afin d'éclaircir le problème et lever ces curieuses contradictions.

Nous avons préparé d'une part, le carbure de Baur, et d'autre part, celui de Bialobrzski, en suivant strictement les modes opératoires indiqués par ces auteurs.

Les propriétés physiques et chimiques de ces deux carbures sont d'ailleurs exactement celles décrites par leur inventeur respectif. Si les conclusions de Shoemith et Mac Gechen étaient exactes, les deux carbures doivent être sensiblement identiques et des réactions chimiques respectant le principe de moindre variation des structures exécutées sur chacun des deux carbures, devraient conduire aux mêmes corps.

Nous avons déjà vu qu'en bromant le *p*-tertio-butyltoluène, faisant agir l'oxyde d'éthylène sur le magnésien de ce dérivé bromé et condensant le bromure de l'alcool obtenu avec le malonate d'éthyle, on obtient un acide *p*-tertio-butyltolylbutyrique (V) dont le chlorure est facilement cyclisable en une tétralone odorante de constitution (VI) (1). Cette tétralone fournit une semicarbazone caractéristique. Or,



comme nous le verrons dans le troisième mémoire, les mêmes opérations effectuées en partant du *m*-tertio-butyltoluène conduisent à un acide *m*-tertio-butyltolylbutyrique (VII) dont le chlorure, traité par AlCl₃, fournit non la tétralone attendue, mais la méthyltétralone (VIII) comme principal produit de réaction avec clivage presque quantitatif du groupe -C(CH₃)₃.

Ainsi, il s'impose la conclusion que les deux carbures dont nous sommes partis pour effectuer nos deux séries de réactions parallèles ne sont pas identiques et ne semblent pas être des mélanges d'isomères. Nos résultats confirment donc entièrement les vues de Baur et de Bialobrzski et démentent les conclusions de Shoemith et Mac Gechen. On s'explique ainsi la constance remarquable du rapport méta-para trouvé par ces auteurs, malgré la variété de leurs conditions expérimentales.

Il nous reste alors à expliquer comment il se fait que ces derniers auteurs, partant du *m*-tertio-butyltoluène comme de son isomère para, arrivent finalement, toutes réactions faites, à un mélange en proportions sensiblement constantes, d'acides *m* et *p*-tertio-butylbenzoïques. La seule explication possible de ce phénomène est que les traitements à l'acide sulfurique concentré provoquent une isomérisation des tertio-butyltoluènes selon une réaction réversible :



de sorte que, lorsque l'équilibre est atteint, on obtient un mélange dans lequel le pourcentage respectif de chaque isomère reste constant, quel que soit le corps pur dont on part. Quant au mécanisme de cette réaction d'isomérisation, on peut admettre que lorsqu'on met un tertio-butyltoluène en présence d'acide sulfurique pur, il se produit une ionisation partielle avec formation d'un sulfate acide du type [SO₃H]-[C(CH₃)₃]⁺ et de toluène provenant de ce clivage. Il y a ensuite réalkylation du toluène en une position différente, de sorte qu'en définitive, le dérivé méta s'est transformé partiellement en dérivé para et *vice versa*. Un pareil phénomène d'ionisation du groupement tertio-butyle en présence d'un catalyseur (acides forts, halogénures métalliques) semble être d'ailleurs tout à fait général. C'est ainsi que R. A. Smith (9) a pu montrer que AlCl₃, agissant sur un mélange de *p*-tertio-butylphénol et de benzène, donne du phénol et du tertio-butylbenzène. Ces phénomènes d'ionisation ne sont d'ailleurs pas particuliers aux radicaux tertio-butyle. Dans la série isopropylique, signalons par exemple que Heise et Töhl (10) ont obtenu, en traitant l'isopropylbenzène par AlCl₃, dans un courant de ClH à chaud, du *di*-isopropylbenzène, du benzène et du propane. De même, Bødtker (11) a montré que lorsqu'on traite le cumène par le chlorure d'isobutyle en présence d'AlCl₃, on obtient du *di*-tertio-butylbenzène, du tertio-butylbenzène et du chlorure de propyle. Ce dernier cas est particulièrement intéressant car il s'y produit simultanément une ionisation des radicaux isopropyle et des radicaux tertio-butyle. Aussi, l'avons-nous étudié à nouveau expérimentalement : en faisant agir le chlorure

de tertio-butyle (97 g) sur 200 g d'isopropylbenzène en présence de 10 g de chlorure ferrique anhydre, à 0°, on obtient une réaction vive et régulière. Après 24 heures on termine en faisant le vide, puis verse dans l'eau, lave avec une solution de carbonate de sodium la couche de carbure, sèche et distille.

On récupère un peu d'isopropylbenzène, puis il passe du *p*-ditertio-butylbenzène E₇: 107°-110° avec un rendement excellent (95 g), fondant à 75° après cristallisation dans l'éther de pétrole. Nous n'avons pu isoler aucune trace de tertio-butylisopropylbenzène. Cette expérience montre que dans certains cas, le clivage des radicaux ramifiés à l'état de cation peut s'effectuer presque quantitativement. On doit rapprocher cette facilité d'ionisation de certaines molécules de carbures du fait que ces structures présentent souvent des moments dipolaires particulièrement grands (par exemple le *p*-tertio-butyltoluène ou le 5-tertio-butyl-*m*-xylène), comme il résulte des mesures de Le Fèvre et Robertson (12).

En conclusion de ce travail, nous croyons utile d'insister sur le fait qu'on ne doit assigner des structures aux composés aromatiques porteurs de radicaux ramifiés qu'avec la plus grande circonspection.

(1) BUU-HOI et P. CAGNIANT, *C. R. Acad. Sc.*, 1942, 214, 115. — P. CAGNIANT et BUU-HOI, *Bull. Soc. Chim.* [5], 1942, 9, 111. — (2) *Ber. deutsch Chem. Ges.*, 1891, 24, 2833. — (3) *Ber. deutsch Chem. Ges.*, 1897, 30, 1773. — (4) *Bull. Soc. Chim.*, 1898, 19, 68. — (5) *Ber. deutsch Chem. Ges.*, 1916, 49, 2403. — (6) *Bull. Soc. Chim.*, 1924, 35, 981. — (7) *J. Chem. Soc. of London*, 1934, p. 1954. — (8) *J. Chem. Soc. of London*, 1930, p. 2231. — (9) *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, 59, 899. — (10) *Liebigs Ann.*, 270, p. 159. — (11) *Bull. Soc. Chim.* [3], 1906, 35, 834. — (12) *J. Chem. Soc.*, 1935, p. 480.

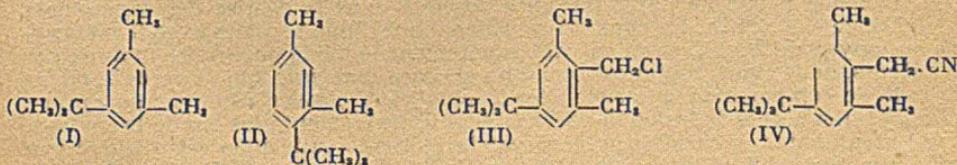
École Polytechnique, Paris.
(Laboratoire de Chimie Organique).

N° 111. — Clivage et migrations des radicaux tertio-butyle au cours des réactions chimiques : (II° mémoire) : Du 1.3-diméthyl-5-tertio-butylbenzène et de ses dérivés; par BUU-HOI et Paul CAGNIANT (18.5.42).

Il est montré que l'action des halogénures de tertio-butyle sur le métaxylène en présence de divers catalyseurs conduit invariablement au 1.3-diméthyl-5-tertio-butylbenzène, et que, contrairement aux résultats obtenus par certains chimistes, la condensation des alcools butyliques secondaire et tertiaire sur le métaxylène en présence de SO₂H₂ donne également naissance au même carbure, dont une série de dérivés nouveaux sont décrits. Une tentative est faite pour rendre compte de l'instabilité du 1.3-diméthyl-4-tertio-butylbenzène.

Nous avons montré dans le premier mémoire, sur l'exemple des tertio-butyltoluènes, combien la question de la structure réelle des carbures aromatiques ramifiés était encore peu connue, malgré le grand nombre de travaux effectués dans ce domaine. Dans le présent travail, nous nous occuperons de fixer d'une manière précise la constitution des carbures qui prennent naissance, soit lorsqu'on effectue la condensation du chlorure de tertio-butyle avec le métaxylène dans les conditions de la réaction de Friedel et Crafts, soit quand on déshydrate par l'acide sulfurique un mélange de métaxylène avec les alcools butyliques secondaire ou tertiaire.

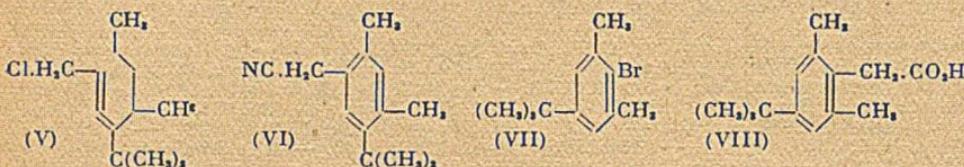
On sait depuis les travaux de Baur (1), qu'en faisant agir soit le bromure d'isobutyle, soit le chlorure de tertio-butyle sur le métaxylène, on obtient le 1.3-diméthyl-5-tertio-butylbenzène (I) dont la constitution semble être fixée avec certitude par l'oxydation nitrique en acide 3.5-diméthylbenzoïque et l'oxydation chromique en acide trimésique (1.3.5-tricarboxybenzène). Quelque temps après, Noëlting (2), en faisant agir l'acide sulfurique concentré ou ZnCl₂ sur un mélange de métaxylène et d'alcool isobutylique, obtient un carbure qu'il identifie à celui de Baur. Quoique les preuves avancées par Noëlting en faveur de cette identité semblent tout à fait convaincantes (mêmes points de fusion des anilides du chlorure de l'acide sulfonique, et des dérivés trinitrés), D. Nightingale et L. Irvin Smith, tout récemment (3), ont prétendu avoir obtenu, par condensation sulfurique de l'alcool butylique tertiaire sur le métaxylène, uniquement le 1.3-diméthyl-4-tertio-butylbenzène (II), c'est-à-dire le carbure isomère de celui de Baur. Ce nouveau carbure fondrait à — 31°, alors que pour (I) (préparé par ces auteurs selon Baur), on aurait F. — 21°.



De même, les autres propriétés physiques (indice de réfraction, densité) des deux carbures seraient également différentes, et enfin (I) donnerait un dérivé trinitré

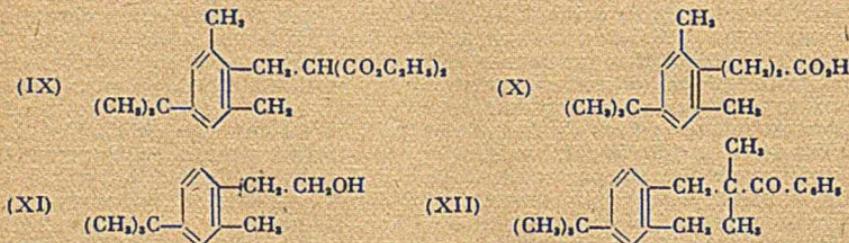
F. 113°, alors que celui de (II) fondrait à 112°. Et, par action d' AlCl_3 à chaud sur leur carbure, Nightingale et Smith déclarent l'avoir isomérisé en son isomère (I). Le travail de ces auteurs, remettant en discussion tout le problème de la tertio-butylation du méta-xylène, nous avons jugé indispensable de reprendre complètement l'étude de cette question intéressante au point de vue théorique aussi bien que pratique (industrie des muscs xylène).

Nous avons tout d'abord pu montrer que l'action du chlorure de tertio-butyle sur le méta-xylène en présence d' AlCl_3 conduit à un carbure *homogène*, ne pouvant avoir que la structure (I). En effet, non seulement nous avons confirmé les résultats de Baur en ce qui concerne la dégradation oxydative, mais encore, en traitant ce carbure par le formol et HCl gazeux, nous avons obtenu un dérivé chlorométhylé cristallisé bien défini (III), qui, traité par KCN , donne un nitrile (IV) rigoureusement inerte vis-à-vis de la *p*-nitrosodiméthylaniline. Or, comme nous l'avons récemment montré (4), c'est là une preuve que le groupement $-\text{CH}_2-\text{CN}$ est bien compris entre deux radicaux carbonés ($-\text{CH}_2-$). Si le carbure initial avait contenu une certaine



quantité de l'isomère (II), celui-ci aurait engendré à la chlorométhylation le dérivé (V) auquel correspondrait le nitrile (VI) qui, n'ayant qu'un seul groupe $-\text{CH}_2$ en ortho, se combinerait à la nitrosodiméthylaniline (le moindre signe de cette combinaison aurait été facilement détecté par un virage de couleur du milieu réactionnel). Ainsi, il est hors de doute que le carbure de Baur est le corps (I) à l'état pur. Sur ce point, nos résultats sont en accord avec une observation de Le Fèvre et Robertson (5) selon laquelle le dérivé trinitré du carbure de Baur, chauffé avec la pipéridine, ne donne aucune trace de groupes *o*- et *p*-dinitrés, ce qui serait arrivé si le carbure initial avait contenu du corps (II).

Nous nous sommes ensuite demandés si la substitution de FeCl_3 à AlCl_3 dans la réaction de Friedel et Crafts ne conduirait pas à ce carbure (II), par analogie avec la synthèse du *p*-tertio-butyltoluène selon la méthode de Bialobrzewski (6). Nous avons constaté à notre grande surprise que FeCl_3 , qui, dans le cas du toluène, catalyse exclusivement la fixation du radical tertio-butyle en para, agit dans le cas présent exactement comme AlCl_3 . L'homogénéité du carbure obtenu, ainsi que son identité complète avec celui de Baur ont été poursuivies à travers la chaîne des dérivés suivants : dérivé bromé (VII), dérivé chlorométhylé (III), nitrile (IV), acide (VIII) et amide correspondant, malonate substitué (IX) et son acide malonique, acide phénylpropionique substitué (X) ainsi que le chlorure d'acide et l'amide correspondants, l'alcool (XI) provenant de l'action de l'oxyde d'éthylène sur le magnésien de (VII) avec sa phényluréthane, et enfin, dérivé de condensation (XII) avec l'isopropylphénylcétone sodée. Ces corps se préparent très facilement par les méthodes habituelles et sont caractérisés généralement par un pouvoir de cristallisation très élevé (influence de la symétrie structurale) qui a beaucoup facilité les comparaisons des échantillons.



La troisième partie de notre travail a consisté dans la reprise des expériences de Nightingale et Smith. En condensant l'alcool butylique tertiaire avec le méta-xylène au moyen de SO_2H_2 , et en suivant exactement le mode opératoire indiqué par ces auteurs, nous avons toujours obtenu un carbure *homogène*, qui, d'après la même méthode de comparaison que celle décrite plus haut, s'avère *identique au carbure de Baur* (1) (les points de fusion des dérivés sont ici légèrement plus bas de 1° environ, ce qui montre que le carbure préparé par la méthode sulfurique est quelque peu moins pur que celui obtenu avec AlCl_3 ou FeCl_3). Enfin, les résultats de Noëlting ont pu être confirmés (Nightingale et Smith prétendent avoir obtenu le 1.3-diméthyl-4-isobutylbenzène en employant l'alcool butylique secondaire), montrant que

SO_3H_2 , tout comme les chlorures métalliques, isomérisé le radical isobutyle en tertiobutyle.

En conclusion, nous avons démontré que :

1° Le carbure préparé selon Baur est bien du 1.3-diméthyl-5-tertiobutylbenzène (I) à l'état pur;

2° Contrairement à ce qui est observé dans le cas du toluène, l'emploi de FeCl_3 comme catalyseur ne provoque aucun effet directeur en para, en ce qui concerne la tertiobutylation du métaxylène;

3° Que, par condensation des alcools butylique secondaire ou tertiaire avec le métaxylène au moyen de l'acide sulfurique, il ne se forme aucune trace appréciable du carbure (II). Contrairement à ce qui se passe dans la série isopropylique (préparation du *p*-cymène), SO_3H_2 ne joue pas ici non plus de rôle directeur en position para. Il est remarquable de noter qu'en série toluénique, le dérivé *p*-tertiobutyl se prépare par condensation sulfurique, comme l'ont montré Verley (7) puis H. Meyer et Bernhauer (8). Les deux derniers points montrent que, si l'on postule que l'influence directrice des méthyles s'effectue normalement chez le métaxylène lors de l'introduction d'un radical tertiobutyl (par analogie avec le fait que l'acylation se fait toujours et uniquement en para), il reste à admettre qu'il se forme tout d'abord le carbure 1.3.4 lequel est instable en présence de chlorures métalliques ou de SO_3H_2 et se transposerait aussitôt en dérivé 1.3.5 (I).

La raison de l'instabilité du 1.3-diméthyl-4-tertiobutylbenzène (II) vis-à-vis des catalyseurs d'isomérisation doit être recherchée, nous semble-t-il, dans la plus grande symétrie électrique du carbure (I); dans le cas qui nous occupe, la réaction d'isomérisation : 1.3.4. \rightarrow 1.3.5. est facile à déclancher parce qu'elle conduit à un système de moindre potentiel électrique. En effet, si on applique le théorème de composition des moments dipolaires aux schémas (I) et (II) et si on tient compte du fait que le moment μ' du groupe tertiobutyle est plus grand que celui μ du méthyle, on a :

$$\rho = \sqrt{a_2 + b_2 + 2ab\cos\theta}. \quad (a \text{ et } b = \text{moments de groupe; } \theta = \text{angles des dipôles}).$$

$$\text{d'où} \quad \rho(\text{I}) = \mu' - \mu < \rho(\text{II}) = \sqrt{(\mu' - \mu)_2 + \mu_2 - \mu(\mu' - \mu)}$$

Il sera examiné ultérieurement dans quelle mesure on peut expliquer d'autres réactions analogues par la même hypothèse.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

1.3-diméthyl-5-tertiobutylbenzène (I). — La meilleure méthode pour préparer ce corps est la suivante : 300 g de métaxylène et 15 g de Cl_2Fe en poudre sont traités à 0° par 150 g de chlorure de butyle tertiaire. On laisse 48 heures à température ordinaire, puis traite comme d'habitude.

2-bromo-1.3-diméthyl-5-tertiobutylbenzène (VII). — Ce dérivé bromé a déjà été décrit dans un brevet des usines de Thann (9). Nous l'avons préparé de la manière suivante : 50 g du carbure (I) contenant 1 g de fer en poudre sont additionnés peu à peu de 50 g de brome. On laisse une nuit, reprend par l'éther, lave à l'eau plusieurs fois, sèche la solution étherée et chasse le solvant. $E_{11-12} = 129^\circ\text{-}133^\circ$ (rendement 55 g). Après recristallisation dans l'éther de pétrole, on a un solide $F = 49^\circ$ (la littérature indique $F = 45^\circ$).

2-chlorométhyl-1.3-diméthyl-5-tertiobutylbenzène (III) $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{Cl}$. — 130 g de (I) sont mélangés avec 18 g de trioxyméthylène et 30 g de Cl_2Zn anhydre pulvérisé; on fait passer ClH sec sans refroidir : le mélange s'échauffe jusqu'à 60° : on refroidit alors par l'eau, puis termine en chauffant à 50° pendant 30 minutes. On reprend par l'éther, lave à l'eau plusieurs fois, sèche la solution étherée, chasse le solvant et distille. $E_{10} = 138^\circ\text{-}142^\circ$ (rendement : 70 g). Il reste comme résidu dans le ballon le diphenylméthane correspondant, que nous n'avons pas étudié. Le chlorométhylé se solidifie facilement en cristaux $F = 26^\circ$.

Analyse: Cl 16,7 0/0 calculé pour $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{Cl}$: Cl 16,8 0/0

2.6-diméthyl-4-tertiobutylphényl-acétonitrile (IV) $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}$. — 30 g de (III) sont chauffés avec 150 cm³ d'alcool et une solution de 15 g de KNC dans 20 cm³ d'eau. A la température d'ébullition, une vive réaction se déclanche. On fait bouillir ensuite 30 minutes, verse dans l'eau et traite comme d'habitude. Le nitrile passe à 169°-170° sous 23 mm et se solidifie aussitôt. Par recristallisation dans l'alcool on obtient de magnifiques touffes cristallines. $F = 90^\circ$; le rendement est excellent. Ce nitrile ne réagit pas sur la nitrosodiméthylaniline en présence d'alcalis, même à chaud.

Analyse: N 6,8 0/0 calculé pour $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}$: N 6,9 0/0

Acide 2.6-diméthyl-4-tertiobutylphényl-acétique (VIII) $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_2$. — Le nitrile précédent est saponifié par HOK alcoolique pendant 12 heures au reflux. L'acide

obtenu cristallise du benzène en plaques ou en aiguilles prismatiques fondant à 162° avec suintement préalable.

P.M. trouvé 224 calculé pour $C_{14}H_{20}O_2$: 220

Le chlorure de cet acide, agissant sur l'ammoniaque concentrée, donne aussitôt l'amide correspondante $C_{14}H_{21}ON$, qui cristallise du benzène en aiguilles soyeuses allongées. $F = 146^{\circ}-147^{\circ}$.

Analyse: N 6,9 0/0, calculé pour $C_{14}H_{21}ON$: N 6,4 0/0

2.6-diméthyl-4-tertiobutylbenzyl-malonate d'éthyle (IX) $C_{22}H_{30}O_4$. — 22 g de (III) sont condensés avec 20 g de malonate d'éthyle sodé par 2,3 g de Na dans 30 g d'alcool. On chauffe à reflux 2 heures puis traite comme d'habitude. On obtient 25 g d'un liquide visqueux $E_{11} = 212^{\circ}-215^{\circ}$, incolore.

Analyse: C 71,8 0/0 H 9,2 0/0, calculé pour $C_{22}H_{30}O_4$: C 71,8 0/0 H 8,9 0/0

L'acide malonique $C_4H_6O_4$ correspondant s'obtient en saponifiant l'éther par HOK alcoolique. Il cristallise du benzène où il est peu soluble, en très fines aiguilles feutrées fondant avec perte de CO_2 vers 167°-168°.

Acide 2.6-diméthyl-4-tertiobutylphényl- β -propionique (X) $C_{18}H_{22}O_2$. — La décarboxylation de l'acide malonique se fait vivement vers 160°, l'acide restant est distillé. On obtient 15 g environ de liquide $E_{11} = 207^{\circ}$ qui cristallise aussitôt. Ce produit se sépare du benzène sous forme de longues aiguilles soyeuses. $F = 140^{\circ}$.

P.M. trouvé 228, calculé pour $C_{18}H_{22}O_2$: 234

Le chlorure d'acide $C_{18}H_{19}OCl$ se fait avec $SOCl_2$ en milieu chloroformique. $E_{11} = 172^{\circ}$; par cristallisation dans la ligroïne on a de gros prismes transparents, fondant vers 53°.

Analyse: Cl 14,2 0/0, calculé pour $C_{18}H_{19}OCl$: Cl 14,06 0/0

L'amide $C_{18}H_{21}ON$ correspondant à ce chlorure cristallise de l'alcool méthylique dilué en longues aiguilles feutrées $F = 127^{\circ}$.

Analyse: N 6,2 0/0, calculé pour $C_{18}H_{21}ON$: N 6,0 0/0

β -[2.6-diméthyl-4-tertiobutylphényl]- α -diméthyl-propionylbenzène (XII) $C_{22}H_{30}O$. — 21 g d'isopropylphénylcétone sont sodés par 5,6 g de NH_2Na dans 100 cm³ de benzène. On ajoute 28 g de (III): la réaction est très rapide; on chauffe ensuite 2 heures pour la terminer. On verse dans l'eau acidulée par quelques gouttes d'acide acétique, lave plusieurs fois à l'eau, sèche la solution benzénique et chasse le solvant. On obtient avec de bons rendements (36 g) une cétone $E_{11} = 224^{\circ}-226^{\circ}$, cristallisant de l'alcool en très fines aiguilles soyeuses $F = 59^{\circ}$.

Analyse: C 85,6 0/0 H 9,5 0/0, calculé pour $C_{22}H_{30}O$: C 85,7 0/0 H 9,3 0/0

Condensation de (IV) avec le bromure de phényléthyle. — Le nitrile (IV) se prête à toutes les condensations auxquelles donne lieu le cyanure de benzyle ordinaire. Par exemple, 20 g de (IV) sont traités par 4,4 g de NH_2Na dans 100 cm³ de toluène; on chauffe une heure au reflux et obtient ainsi un dérivé sodé solide qu'on laisse refroidir, et additionne d'un seul coup de 20 g de bromure de phényléthyle. La réaction démarre, et le mélange est porté à l'ébullition par la chaleur dégagée. On termine la condensation en chauffant à reflux 4 heures, et décompose comme d'habitude. On obtient un liquide très visqueux $E_{11} = 200^{\circ}$ (rendement: 15 g). C'est le [2.6-diméthyl-4-tertiobutylphényl]-phényléthyl-acétonitrile $C_{21}H_{27}N$.

Analyse: N 4,5 0/0, calculé pour $C_{21}H_{27}N$: N 4,6 0/0

Alcool-2.6-diméthyl-4-tertiobutyl-phényléthylique (XI) $C_{14}H_{22}O$. — Le dérivé organomagnésien de (VII) se fait sans difficultés, ainsi que la condensation avec l'oxyde d'éthylène. A partir de 50 g de bromobutylxylène, on obtient 25 g d'alcool (XI), liquide visqueux $E_{11-12} = 168^{\circ}-170^{\circ}$ légèrement jaunâtre, se solidifiant en une masse incolore, d'odeur faiblement aromatique. Après cristallisation dans l'éther de pétrole, on a des touffes d'aiguilles fibreuses. $F = 60^{\circ}-61^{\circ}$.

Analyse: C 81,3 0/0 H 10,6 0/0, calculé pour $C_{14}H_{22}O$: C 81,5 0/0 H 10,7 0/0

Cet alcool, mis en contact avec son poids d'isocyanate de phényle pendant 12 heures, donne une phényluréthane $C_{21}H_{27}O_2N$ sous forme d'une huile visqueuse se prenant en masse quand on la triture avec du benzène. Après plusieurs recristallisations dans l'alcool dilué, on obtient des touffes d'aiguilles $F = 119^{\circ}$.

Analyse: N 4,5 0/0, calculé pour $C_{21}H_{27}O_2N$: N 4,3 0/0

(1) *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1891, 24, 2840. — (2) *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1892, 25, 791. — (3) *J. amer. chem. soc.*, 1939, 61, 101. — (4) BUU-HOI et Paul CAGNIANT, *Bull. Soc. Chim.* — (5) *J. chem. Soc.*, 1935, p. 488. — (6) Voir notre premier mémoire. — (7) *Bull. Soc. Chim.* [3], 19, p. 67. — (8) *Monatsh*, 1929, 53-54, 728. — (9) FRIEDLANDER, 4, p. 1299.

École Polytechnique, Paris.
(Laboratoire de Chimie Organique).

N° 112. — Sur le pouvoir séparateur de la distillation dans l'étude des carburants. Construction et interprétation des courbes classiques; par Marcel TUOT. (21.5.42).

L'étude de la distillation des carburants, effectuée selon les méthodes officielles, est peu significative et conduit le plus souvent à une interprétation erronée de leur composition. Elle nécessite une rectification soignée des produits séparés au cours du fractionnement. On décrit une méthode de rectification.

Les résultats, auxquels on aboutit, s'interprètent, d'une façon heureuse, par la construction de graphiques de constitution et de composition, obtenus en portant en ordonnée l'indice de réfraction et en abscisses la température finale de passage (graphique de constitution) et le volume (graphique de composition) des fractions recueillies. Ces graphiques analysent qualitativement et quantitativement le fractionnement.

L'étude a conduit, en outre, à quelques observations concernant la construction des colonnes rectificatrices.

I. — GÉNÉRALITÉS.

On sait que parmi l'ensemble des essais, mesures, dosages et recherches constituant l'analyse des carburants, la distillation présente une importance primordiale.

On sait aussi qu'avec l'accroissement du nombre des constituants d'un mélange, l'étude de la distillation devient plus compliquée par la présence, souvent constatée, de phénomènes résultant des solubilités réciproques (azéotropisme et solvation en particulier).

Les carburants appartiennent à ces mélanges complexes.

Les isomères des carbures aliphatiques saturés et oléfiniques, dont le nombre est considérable, ont, en effet, des points d'ébullition qui varient insensiblement de l'un à l'autre et forment une continuité d'un homologue au suivant. Il n'en est pas de même pour les carbures benzéniques et cyclaniques, chez lesquels les écarts de température de passage sont plus notables. *A priori*, ce fait pourrait être utilisé pour mettre en évidence leurs homologues et les séparer par distillation fractionnée. Mais Kuenen (1), Young (2), puis Lecat (3) ont montré que l'azéotropisme était possible en cas de proche parenté chimique des constituants. Cependant, l'examen des travaux relatifs à l'azéotropisme des hydrocarbures révèle que les constituants appartiennent toujours à des séries différentes et que pratiquement l'un d'eux est un hydrocarbure aromatique ou cyclanique.

Quant à la solvation, elle semble improbable avec les mélanges constitués uniquement par des hydrocarbures. Elle n'est d'ailleurs propice qu'aux azéotropes négatifs; or, les mélanges envisagés donnent naissance à des azéotropes positifs.

Le pouvoir séparateur de la distillation peut être défini comme la possibilité de recueillir chaque constituant dans une fraction dont la température de passage est voisine de son point d'ébullition, mais, seuls les carbures dont les constantes physiques diffèrent notablement, permettent de juger du résultat acquis. En effet, si par un fractionnement approprié, on arrive à concentrer ces composés dans les fractions correspondant à leurs points d'ébullition, on peut penser que les autres carbures se trouvent répartis d'une façon analogue.

Les méthodes distillatoires officielles utilisées pour l'examen des carburants comportent, généralement, un dispositif assez simple, dont le pouvoir séparateur est en quelque sorte inexistant. Ces essais concernent surtout l'origine des produits et certaines conditions imposées par les cahiers des charges, comme les températures de passage des 10 et 90 0/0; mais ils ne renseignent guère sur la constitution et la composition des carburants examinés.

Il nous a semblé intéressant :

1° De comparer les résultats fournis par la distillation fractionnée, opérée dans des conditions voisines des essais officiels, à ceux obtenus au cours d'un fractionnement comportant une rectification soignée des fractions séparées;

2° De rechercher une méthode d'examen rapide des résultats de l'étude de la distillation.

C'est l'objet de l'étude qui suit.

II. — ÉTUDE D'UNE HUILE LÉGÈRE DE GOUDRON PRIMAIRE DE HOUILLE.

a) *Nature du produit étudié.* — Le produit étudié était une tranche (135°-170°) du mélange d'hydrocarbures extrait du goudron primaire de houille par simple fractionnement, suivi d'un raffinage chimique et d'une rectification.

Le goudron primaire avait été obtenu à la cokerie de Heinitz, par la carbonisation à basse température, dans des fours Salerni, de charbons flambants.

b) *Étude de la distillation.* — Avant d'entreprendre l'étude de la distillation, nous avons examiné, dans des essais préliminaires, la stabilité de l'huile. Ces essais ont montré la nécessité, soit d'opérer la première distillation sous pression

réduite, soit de proscrire l'utilisation d'une colonne rectificatrice, afin d'éviter un léger craquage de l'huile au cours du chauffage.

Nous avons alors procédé à une étude systématique de la distillation. Elle a comporté quatre fractionnements ainsi constitués : deux séries de fractions recueillies sous pression réduite et deux autres sous pression atmosphérique. Les fractions étaient récoltées, dans l'une des séries, à des intervalles réguliers de température, tandis que dans l'autre, on séparait des volumes égaux.

Dans le premier fractionnement, effectué sous pression réduite (17 mm.), les fractions étaient recueillies tous les 5°.

Dans le deuxième, opéré sous une pression de 45 mm, on recueillait des distillats successifs de 100 cm³, 1.000 cm³ d'huile ayant été mis en œuvre.

Tenant compte des essais préliminaires, le troisième fractionnement, réalisé sous la pression atmosphérique (739 mm) a été effectué dans un ballon de Claisen. Il comportait dix fractions s'échelonnant de 10° en 10°.

Le quatrième fractionnement, consacré à la distillation de 500 cm³ d'huile, a été réalisé dans des conditions identiques au précédent, sauf que l'on récoltait des fractions de 50 cm³.

c) *Caractéristiques examinées.* — Pour l'ensemble des fractions, nous avons déterminé les densités et les indices de réfraction, dont la connaissance est indispensable à l'étude du pouvoir séparateur de la distillation.

Au point de vue solubilité, certaines mesures comme la température critique de dissolution (4) et l'indice de Riche-Halphen (5) présentent un intérêt incontestable, mais elles ne conduisent à des résultats tangibles qu'après séparation des carbures non saturés et aromatiques.

Nous n'avons pas jugé opportun d'insérer, dans cet exposé, les tableaux relatifs à l'ensemble des mesures effectuées, ils feraient double emploi avec les graphiques. Ces derniers permettent une meilleure interprétation des phénomènes observés.

d) *Construction et interprétation des courbes classiques.* — On traduit, généralement, les résultats de la distillation au moyen de la courbe thermique (6), obtenue en portant en abscisse la température de passage t de la fraction considérée et en ordonnée le volume v distillé à cette température.



Fig. 1.

Ainsi que l'on peut s'en rendre compte par l'examen des graphiques I, II, III et IV (fig. 1) les courbes thermiques n'accusent pas de décomposition sensible au cours du chauffage, et l'absence d'accidents montre l'homogénéité de l'huile étudiée. Les fractionnements opérés sous pression réduite présentent bien une légère inflexion, mais elle est insuffisamment nette pour être correctement interprétée.

Cette homogénéité peut résulter de la composition de l'huile, mais on peut également l'attribuer au faible pouvoir séparateur de la distillation.

Les courbes d'origine et de composition imaginées par Guiselin (7) pour rechercher les caractères distinctifs pouvant exister entre des pétroles de diverses origines, ne sont pas sans intérêt.

La courbe d'origine est obtenue en portant en abscisse la température moyenne de passage de la fraction et en ordonnée la densité correspondante.

La courbe de composition est construite en prenant pour abscisse la densité de la fraction et pour ordonnée le volume distillé lors de la séparation de la fraction. Les courbes d'origine (fig. 2) sont un peu plus significatives que les courbes thermiques; les fractionnements I et IV présentent, en effet, deux points d'inflexion. Cependant, ces fractionnements, opérés l'un sous pression réduite, l'autre à volume constant, ne situent pas exactement l'intervalle d'ébullition des corps mis en évidence.

Les graphiques de composition (fig. 3) sont peu caractéristiques; néanmoins, ils indiquent une certaine concentration des constituants devant se trouver en quantité déjà importante. Il s'agit vraisemblablement de ceux indiqués par les courbes d'origine.

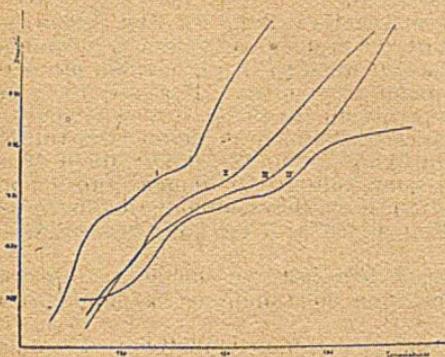


Fig. 2.

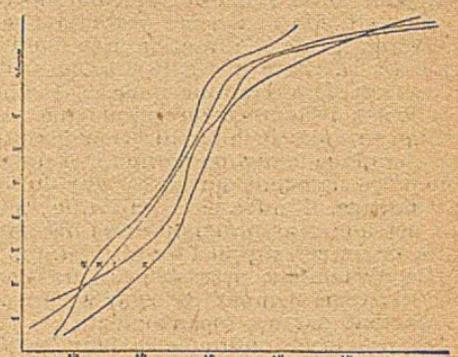


Fig. 3.

Eurésimé, si l'ensemble des graphiques ne renseigne pas d'une façon satisfaisante sur la nature et l'importance des constituants, il fait nettement ressortir :

1° Une certaine homogénéité de l'huile, qui peut être imputée aussi bien à un nombre élevé de constituants qu'à l'homoazéotropisme, les recherches de Lecat (3) sur les systèmes d'hydrocarbures ayant démontré la présence d'homoazéotropisme positif;

2° La possibilité d'atteindre à un résultat plus intéressant par un fractionnement plus poussé;

3° Qu'il n'y a pas intérêt à recueillir des fractions à volumes égaux, pour l'examen de la composition.

c) *Etude de la rectification.* — Les résultats précédents montrent l'insuffisance d'un examen procédé sur un simple fractionnement.

Nous avons donc effectué une deuxième série de distillations dont l'objet était l'étude du pouvoir séparateur de la rectification.

Le degré de rectification était jugé par le volume recueilli, à chaque tour de distillation, pour une même fraction. On arrêtait l'opération lorsque le volume du distillat demeurait sensiblement constant.

Cette étude a porté sur un produit mieux raffiné, grâce aux traitements à la vapeur d'eau en présence de réactifs, dont il a été l'objet.

Le mode opératoire a consisté en deux entraînements successifs à la vapeur d'eau, le premier en présence d'acide chlorhydrique (2 parties; eau, 1 partie), le second en présence de soude à 20 0/0. Après traitement à l'acide sulfurique et à la soude, l'huile a été chauffée à reflux sur sodium pendant 8 heures et distillée.

Notons en passant, les effets de l'entraînement à la vapeur d'eau. Si l'on compare les résultats obtenus (intervalle d'ébullition: 65°-170° sous 731 mm) à ceux où l'essai de distillation fut opéré sur le produit non entraîné (intervalle d'ébullition: 95°-215° sous 737 mm), on est frappé du décalage qui existe entre les températures initiales et finales de distillation. L'amélioration due à l'entraînement est d'une remarquable netteté, l'enlèvement de certains produits lourds ayant considérablement changé l'allure des phénomènes. Plus de 50 0/0 des produits passent encore en dehors des limites du fractionnement primitif (135°-170°), mais la queue a disparu tandis que dans la tête, dès lors beaucoup plus importante, sont apparus les produits légers.

On doit, semble-t-il, imputer ce changement de comportement à la destruction de solvates au cours des entraînements. On sait, en effet, que les xylols (présents dans l'huile en étude) sont d'excellents solvants des goudrons épais et des asphaltes.

Malgré cette amélioration, on constate encore un léger craquage, d'où la nécessité d'opérer une première distillation sous pression réduite. Cette distillation permet d'ailleurs la séparation des résidus indésirables.

On a ensuite fractionné sous pression réduite (20 mm) en utilisant une colonne Robert de 100 cm de hauteur. Les fractions étaient récoltées à intervalles égaux de température de 5° (on ne pouvait guère, vu la complexité du mélange étudié, qu'opérer un fractionnement à intervalles réguliers de température).

Les fractions obtenues ont été rectifiées à la pression atmosphérique, avec la même colonne surmontée d'un rétrogradateur dans lequel circulait un lent courant d'eau froide.

Pour éviter toute surchauffe locale, le ballon renfermait une grande quantité

de billes de verre destinées à régulariser l'ébullition, obtenue par chauffage au bain d'huile.

Méthode de travail. — Nous avons adopté, pour ce fractionnement, un mode opératoire particulier. Il consiste en la rectification d'une fraction quelconque en présence de la fraction immédiatement supérieure.

On sait que l'on opère ordinairement la rectification d'une fraction donnée en joignant la tête à la fraction précédente, tandis que la queue est réunie à la fraction supérieure. Cette méthode n'est pas sans inconvénient : s'il est possible d'opérer d'une manière continue pour le fractionnement proprement dit et d'éviter ainsi les écarts de température provoqués par les arrêts de chauffage, il n'en est pas de même au cours de la rectification des fractions recueillies. Après chaque interruption de chauffage le régime normal met un certain temps à s'établir, tandis que le thermomètre demande un autre laps de temps pour indiquer la température exacte de passage. D'autre part, en fin de rectification, il est impossible de distiller à sec ou presque sans provoquer une décomposition partielle; il est donc nécessaire de prévoir un certain pied de distillation.

Le réchauffage préalable des fractions avant leur introduction dans l'appareil rectificateur, l'emploi de couples thermoélectriques pour indiquer la température, n'écartent pas ces inconvénients.

La présence simultanée de deux fractions successives dans l'appareil rectificateur évite ces ennuis. Ayant séparé la tête de la première fraction, on distille celle-ci, en limitant le passage à la température envisagée, pour l'intervalle de distillation; la seconde fraction étant présente, la tête qu'elle serait susceptible de fournir au cours de sa propre rectification, passe automatiquement dans le distillat de la première, tandis que le résidu de cette fraction se trouve joint à la deuxième, ces opérations ayant eu lieu sans changement de régime. On arrête alors pour ajouter la troisième fraction. Comme on a déjà séparé la tête de la deuxième en même temps que la première fraction, on n'a pas à s'inquiéter du temps nécessaire à l'établissement du régime normal, car on sait que les premières gouttes distillant appartiennent bien à la deuxième fraction, malgré l'indication du thermomètre. Une anomalie peut se produire, si la troisième fraction contient une tête susceptible d'être jointe à la première fraction; ce cas indiquerait un fractionnement mal conçu où l'on aurait resserré trop vite l'intervalle de distillation propre à chaque fraction. Le resserrement de l'intervalle de distillation doit évidemment s'opérer au fur et à mesure de l'état d'avancement de la rectification.

g) *Interprétation des résultats obtenus.* — Nous avons interprété le degré de séparation obtenu au cours de l'opération par l'étude des constantes et l'établissement des graphiques envisagés dans la première partie du travail.

L'examen de la courbe thermique (fig. 4) montre deux relèvements très nets au voisinage des points d'ébullition du toluène et des xylènes, tandis qu'il confirme l'homogénéité de répartition des autres hydrocarbures.

Certains auteurs construisent la courbe thermique en substituant le pourcentage en poids du distillat au volume. Si l'on dispose pareillement les températures et que l'on prenne des échelles identiques pour le volume et le poids, on obtient des graphiques superposables.

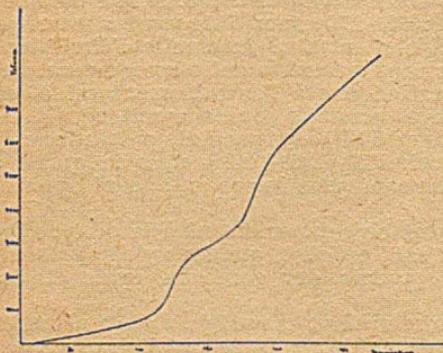


Fig. 4.

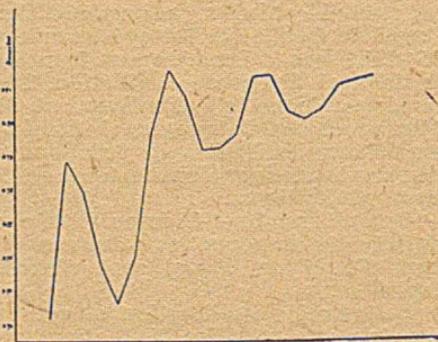


Fig. 5.

La courbe d'origine (fig. 5) indique, d'une manière indiscutable la présence des hydrocarbures aromatiques si l'on remplace la température moyenne par la température finale de passage. Ainsi, les accidents du graphique (sommets de la courbe) coïncident exactement avec les points d'ébullition des carbures benzéniques présents.

La courbe de composition (fig. 6) interprète logiquement les résultats si l'on porte le volume en abscisse et la densité en ordonnée. On obtient ainsi un graphique (fig. 7) comparable à la courbe d'origine (densité portée en ordonnée dans les deux gra-

phiques) qui met très nettement en évidence l'importance quantitative des hydrocarbures identifiés.



Fig. 6.

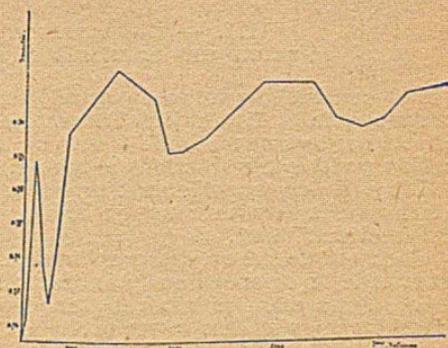


Fig. 7.

h) *Essais d'amélioration de la méthode de fractionnement.* — Quelles sont les conclusions que l'on peut tirer de ce premier fractionnement comportant sept rectifications? Il a permis la concentration des carbures aromatiques, comme il a fait ressortir la complexité du mélange. Cependant, si l'on considère les fractions correspondant aux intervalles compris entre les sommets représentatifs des carbures benzéniques, on remarque un accroissement considérable de la valeur des constantes pour les fractions constituant les deuxième et troisième intervalles (120°-130° et 145°-160°), par rapport à celles du premier intervalle (90°-100°).

Cette différence peut provenir de la constitution des fractions, mais elle peut également avoir d'autres causes; les unes appartiennent aux conditions expérimentales: manque d'efficacité de la colonne, mode de fractionnement, etc., les autres à la constitution du produit: azéotropisme, quasi-azéotropisme, solvation, etc. Ces dernières conditions ne permettent pas, en général, une séparation par rectification.

En ce qui concerne les conditions expérimentales, il était intéressant d'étudier, d'une part, la possibilité de réduire l'importance du pied de distillation, d'autre part, la puissance de la colonne en fonction du reflux.

Ces remarques ont incité à procéder à trois nouveaux fractionnements.

Le degré de séparation atteint dans chaque opération était jugé à l'aide de la mesure de l'indice de réfraction. La variation des indices de réfraction étant parallèle à celle des densités, on obtient des graphiques analogues; les mesures présentent l'avantage d'être plus rapides.

Le premier fractionnement, opéré dans l'appareil précédent, comportait un chevauchement des fractions de 1°. Cette modification a permis de réduire le nombre des tours de distillation à cinq.

Les deuxième et troisième fractionnements ont été réalisés dans des conditions analogues avec des colonnes dont les diamètres des orifices de reflux étaient respectivement de 12 et 17 mm au lieu de 8; de plus, la dernière colonne présentait un défaut de construction occasionnant l'engorgement à deux niveaux assez rapprochés et situés vers le milieu de la hauteur.

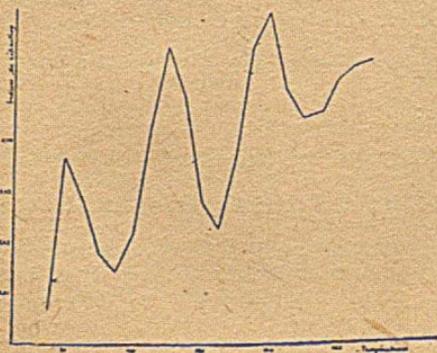


Fig. 8.

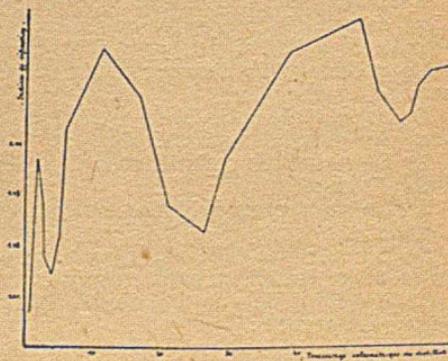


Fig. 9.

L'interprétation graphique (fig. 8 et 9) indique une nette amélioration de la séparation pour le dernier fractionnement bien que le nombre des tours de rectifi-

cation ait été réduit à trois (grâce au barbotage des vapeurs, occasionné par l'engorgement de la colonne).

III. — COMPARAISON DES RÉSULTATS OBTENUS. GRAPHIQUES PROPOSÉS POUR L'EXAMEN DES CARBURANTS.

Les courbes thermiques, considérées comme les courbes classiques de l'interprétation de la distillation, diffèrent peu, qu'il s'agisse d'un simple fractionnement effectué selon une méthode d'essai ou d'un fractionnement comportant une rectification poussée des fractions obtenues.

Les premiers graphiques d'origine ne signalent aucune particularité de l'huile, alors que les derniers renseignent d'une façon nette sur la composition qualitative du fractionnement.

Il en est de même des graphiques de composition qui donnent une idée assez exacte de la composition quantitative.

Si, d'une manière générale, on compare les graphiques relatifs aux derniers fractionnements aux précédents, on remarque l'efficacité d'une rectification poussée et l'on voit les résultats que l'on peut attendre de leur tracé au point de vue de l'étude générale de la composition qualitative et quantitative des carburants.

Les graphiques d'origine et de composition tracés comme nous l'indiquons, analysent *qualitativement et quantitativement le fractionnement*. On y voit, par exemple, la présence du benzène que ne décèle pas la courbe thermique.

Leur construction, à l'aide de l'indice de réfraction, interprète parfaitement le degré de séparation atteint au cours du fractionnement.

Nous proposons donc pour l'examen des carburants la construction :

- 1° D'un graphique de constitution (fig. 8), obtenu en portant en abscisse la température finale de passage de la fraction et en ordonnée l'indice de réfraction correspondant;
- 2° D'un graphique de composition (fig. 9) tracé en portant en abscisse le volume et en ordonnée l'indice de réfraction.

IV. — CONCLUSIONS.

L'examen des carburants, au moyen de la distillation, est illusoire en l'absence d'une rectification soignée des produits obtenus au cours du fractionnement.

L'étude des graphiques de constitution et de composition conduit à des observations intéressantes sur la nature des distillats, les modalités de la rectification et la construction des colonnes de laboratoire.

C'est ainsi que la concentration plus élective (dans les derniers fractionnements) des carbures aromatiques aurait dû avoir pour conséquence l'accroissement de la valeur des constantes relatives aux fractions renfermant ces carbures. Or, les points représentatifs correspondant aux températures 110° et 135° ne sont pas sensiblement décalés les uns par rapport aux autres, malgré une sélection plus parfaite. Il faut, semble-t-il, en conclure à la présence d'azéotropes, la concentration s'étant traduite par une augmentation volumétrique des fractions.

La distillation sous pression réduite paraît n'avoir eu aucune influence favorable à la séparation, en dehors de l'éloignement des résidus.

Quant à la méthode de chevauchement préconisée pour la rectification, elle donne entière satisfaction.

Examinés, maintenant, les observations relatives à la construction de la colonne.

L'efficacité est liée intimement au refroidissement extérieur et au débit du reflux. C'est ce qui différencie les colonnes de laboratoire des colonnes industrielles où le barbotage a lieu à peu près adiabatiquement.

Le voisinage de l'engorgement et même l'engorgement partiel (dernier fractionnement) réalise une meilleure séparation.

On conclut de cette étude qu'il est possible :

- a) Au point de vue théorique :
 - 1° De situer les constituants dans les fractions qui correspondent à leurs points d'ébullition;
 - 2° De mettre en évidence les carbures dont les caractéristiques diffèrent notablement;
 - 3° D'avoir une idée assez précise de la composition qualitative et quantitative du mélange étudié, en construisant les graphiques de constitution et de composition.
- b) Au point de vue technique, de constater que l'efficacité d'une colonne déterminée est accrue :
 - 1° En travaillant au voisinage de l'engorgement;
 - 2° En assurant au reflux un débit suffisant;
 - 3° En isolant thermiquement la colonne.

Un projet de colonne, répondant aux conditions précédentes, est en cours de réalisation.

(1) KUENEN, *Phil. Mag.*, 1895, 40, 173; *ibid.*, 1897, 44, 174. — (2) YOUNG, *J. Chem. Soc.*, 1902, 81, 716; *ibid.*, 1903, 83, 74. — (3) LECAT, *Ann. Soc. scient.*, Bruxelles, 1926, 45, 169 et 284; *ibid.*, 1927, 47, 21, 63, 108, 149; *ibid.*, 1928, 48, 13, 54, 113; *ibid.*, 1929, 49, 17, 109; *ibid.*, 1930, 50, 21. — (4) G. CHAVANNE et L. J. SIMON, *C. R.*, 1919, 168, 1111 et 1324; *ibid.*, 1919, 169, 70, 185, 285. — (5) RICHE et HALPHEN, *Journal de pharmacie et de chimie*, 5^e série, 1894, 30, 289. — (6) M. AUBERT, *Les combustibles liquides et le problème du carburant national*, Paris, 1924, p. 100. — (7) GUISELIN, *Journal du pétrole*, n° 17, p. 249.

(Faculté des Sciences de Dijon,
Laboratoire de Chimie générale).

N° 113. — Indice de non-saturation des hydrocarbures éthyléniques et structure moléculaire; par Marcel TUOT (21.5.42).

L'examen de la non-saturation des hydrocarbures présente un intérêt primordial, en ce qui concerne les carburants.

On étudie la fixation des chlorure et bromure d'iode sur la liaison éthylénique. Cette fixation dépend essentiellement de la structure moléculaire. Les composés à groupement fonctionnel non ramifié conduisent à une réaction d'addition incomplète, tandis que les carbures ramifiés sur la liaison éthylénique sont l'objet de la simultanéité des réactions d'addition et de substitution. La substitution observée a lieu sur le groupement fonctionnel, les atomes d'hydrogène, présents sur les atomes de carbone tertiaires, étant peu sensibles, en général, à l'action du réactif.

La variation de concentration du réactif modifie peu les vitesses de réaction, alors que l'excès favorise, le cas échéant, la réaction de substitution.

On donne les caractéristiques des hydrocarbures étudiés.

I. — GÉNÉRALITÉS.

L'étude de non-saturation, indice d'iode ou de brome, fut l'occasion de nombreux travaux à propos de l'étude de la saturation des corps gras.

Dès 1884, Hübl (1) préconise l'emploi d'un mélange des solutions alcooliques d'iode et de chlorure mercurique pour obtenir un chlorure d'iode, dont il présume la fixation aisée sur les liaisons éthyléniques. Le solvant utilisé n'est pas sans inconvénient, il se forme une certaine quantité d'acide hypoiodéux qui réagit sur l'alcool, de sorte que Van Leent (2) propose un essai à blanc pour éviter l'erreur due aux réactions secondaires accompagnant la formation du réactif. De son côté, Wijs (3) recommande, comme plus stable, une solution de chlorure d'iode dans l'acide acétique ou le tétrachlorure de carbone, dont la réalisation pratique a fait l'objet d'un travail de König (4).

La détermination de l'indice d'iode devait prendre un nouvel essor avec le développement extraordinaire de l'industrie des combustibles liquides. C'est, en effet, à cette mesure que se sont adressées les firmes américaines, productrices d'essences de craquage, pour classer les produits issus du traitement thermique.

Les essences, obtenues par pyrogénéation (schistes, lignites, etc.) reforming, semi-carbonisation et hydrogénation de la houille, catalyse du mélange oxyde de carbone-hydrogène, traitement des huiles animales et végétales, contiennent également des quantités appréciables de carbures non saturés. Or, on sait que la présence de gommes « actuelles » ou « potentielles », si redoutable pour le moteur à explosion, est intimement liée à la présence des dérivés non saturés.

E. W. Dean et H. H. Hill (5) étudient les conditions d'emploi de la méthode de Hanus, qui consiste à remplacer le chlorure par le bromure d'iode.

D'autres méthodes de détermination de la teneur en hydrocarbures non saturés sont basées sur la fixation du brome sur les liaisons multiples. On a proposé, à cet effet, l'emploi de l'halogène naissant obtenu par action de l'acide sulfurique sur le mélange bromure-bromate de potassium, soit une solution de brome dans le tétrachlorure de carbone. Différents auteurs ont reconnu les difficultés d'obtention de résultats présentant toute la garantie désirable et ont proposé des méthodes susceptibles de pallier aux incertitudes des mesures.

Les fixations d'iode et de brome n'ont pas été les seules à être envisagées pour l'évaluation de la teneur en dérivés non saturés.

Les travaux de Kaufmann (6) et ses collaborateurs sur la détermination du degré de saturation des huiles végétales et des acides gras au moyen du rhodane, suggérèrent à G. Hugel et Krassilchik (7) l'application de cette méthode aux hydrocarbures. D'autre part, en 1928, G. Hugel et J. Hibou (8), étudient une méthode de dosage et d'identification des hydrocarbures au moyen des complexes mercuriques des oléfines.

De nombreuses études, ayant pour objet l'absorption des carbures éthyléniques par l'acide sulfurique, ont donné des résultats discordants. Nous ne citerons que les travaux d'Egloff et Morell (9), de R. Garnaud (10), de N. Andraut de Langeron et A. Pirlot (11), montrant la simultanéité des réactions d'addition et de polymérisation, et la nécessité d'opérer une distillation dans les limites d'ébullition de la fraction d'hydrocarbures étudiés.

Enfin, une étude de Donald A. Howes et A. W. Nash (12), relative à l'oxydation permanganique, effectuée simultanément sur une essence de craquage et sur des mélanges synthétiques, montre les difficultés rencontrées dans le problème de l'analyse des essences.

En résumé, il apparaît, des travaux examinés, qu'aucune méthode de détermination de la teneur en composés non saturés, oléfines en particulier, conduit à des résultats présentant une exactitude suffisante. En outre, les réactions d'addition envisagées, pour la mesure, ne semblent pas indépendantes de la structure moléculaire des hydrocarbures.

Les recherches poursuivies, depuis plusieurs années sur les hydrocarbures, nous ont permis d'en isoler, à l'état pur, un certain nombre sur lesquels nous avons pensé étudier objectivement les conditions de fixation de quelques réactifs des liaisons multiples.

Nos travaux antérieurs ayant montré l'importance de la structure moléculaire nous avons jugé opportun d'examiner, en premier lieu, le comportement d'un certain nombre de réactifs en relation avec ce facteur primordial.

La présente communication a pour objet l'étude de la fixation du chlorure et du bromure d'iode sur la liaison éthylénique.

II. — PRÉPARATION ET CARACTÉRISTIQUES DES HYDROCARBURES ÉTHYLÉNIQUES UTILISÉS DANS LES MESURES.

Les hydrocarbures éthyléniques utilisés ont été obtenus par déshydratation catalytique des alcools correspondants.

On sait que l'obtention, par ce procédé, de carbures à l'état pur offre de grandes difficultés par la présence possible, au cours de leur élaboration, des phénomènes de transposition moléculaire, de polymérisation, de réarrangement, etc.

Dans le but d'éviter, tout au moins dans la mesure du possible, la formation de composés isomères, nous avons opéré la déshydratation en prenant un certain nombre de précautions. C'est ainsi que nous l'avons toujours effectuée sur des échantillons d'alcools purs dont la préparation et la description font l'objet d'un autre mémoire (13).

L'élévation de température et la structure moléculaire paraissent être les facteurs les plus favorables à la formation d'isomères. Nous avons donc recherché un catalyseur susceptible de permettre l'élimination d'eau à une température au plus égale à 200° et dont les propres réactions fussent incapables de venir troubler la déshydratation envisagée.

Ces travaux ont permis d'instituer une méthode générale de déshydratation au moyen du sulfate de cuivre anhydre, qui permet l'isolement d'hydrocarbures éthyléniques possédant certaines structures, et qui est applicable à la préparation de nombreux composés, obtenus par déshydratation (14).

Les produits isolés ont fait l'objet d'un examen physico-chimique et d'une identification.

En particulier, l'étude des spectres de diffusion (Effet Raman) et d'absorption infrarouge a démontré la grande pureté des alcools initiaux et de la presque totalité des carbures éthyléniques préparés (15).

Dans le tableau I sont rassemblées les principales caractéristiques des produits étudiés.

TABLEAU I.

	Ébullition		d_{44}	n_D^{20}
	Pression mm	Température °C		
Méthyl-2-heptène-4.....	734	113	0,7256	1,4114
Méthyl-3-heptène-2.....	750	121	0,7265	1,4183
Diméthyl-2.5-hexène-2.....	733	110,5	0,7296	1,4135
Nonène-2.....	739,5	145	0,7407	1,4201
Méthyl-2-octène-4.....	739,4	138	0,7392	1,4181
Diméthyl-2.4-heptène-4.....	739	131	0,7358	1,4198
Triméthyl-2.3.5-hexène-2.....	741	125	0,7340	1,4180
Diméthyl-2.7-octène-4.....	731	151	0,7410	1,4214
Triméthyl-2.4.6-heptène-3.....	740	142	0,7355	1,4208
Éthyl-5-nonène-4.....	743	178	0,7626	1,4340
Triméthyl-2.4.7-octène-4.....	739	168	0,7539	1,4280

III. — ÉTUDE DE LA FIXATION DU CHLORURE D'IODE.

A. — *Méthode de Hübl.* — Elle consiste à préparer une solution d'iode dans l'alcool (25 g d'iode dans 500 cm³ d'alcool à 95°) et une solution de chlorure mercurique

dans le même solvant (30 g dans 500 cm³). Les deux solutions sont mélangées 24 heures avant emploi.

Il se forme, conformément à la réaction :



une solution de chlorure d'iode susceptible de se fixer sur les liaisons multiples.

La substance organique à étudier est additionnée de 15 cm³ de chloroforme et de 25 cm³ de la solution précédente. On abandonne le mélange pendant 12 heures à l'obscurité, à la température du laboratoire. On ajoute ensuite 20 cm³ d'une solution d'iodure de potassium à 10 0/0 et 100 cm³ d'eau. On dose l'excès de chlorure d'iode au moyen de l'hyposulfite de soude 0,1 N.

La constitution du réactif se modifiant peu à peu par suite de réactions secondaires dues à la présence d'eau et de la fonction alcoolique, il est nécessaire d'effectuer un essai à blanc.

Nous avons repris cette méthode dans le but d'examiner les conditions de fixation sur les carbures éthyléniques, en relation avec la structure moléculaire.

Cependant, nous avons jugé utile de modifier quelque peu le mode opératoire, de façon à limiter les réactions secondaires et à opérer dans des conditions analogues au point de vue concentration.

Mode opératoire. — L'alcool à 95° a été remplacé par l'alcool absolu. 0,2 cm³ de l'hydrocarbure étudié sont introduits à l'aide d'une pipette effilée dans une ampoule à col rétréci, tarée; après remplissage, fermeture au chalumeau et séchage, l'ampoule est tarée à nouveau, puis introduite dans un flacon émeri où le choc permet de la briser, après addition du réactif. Le flacon, entouré de papier noir, est placé dans une enceinte hermétiquement close.

La quantité de réactif ajoutée est calculée d'après le poids de substance mise en expérience, de façon à ce qu'elle corresponde sensiblement à trois fois la quantité de chlorure d'iode susceptible de se fixer sur la liaison éthylénique.

Le dosage est effectué suivant le processus indiqué.

Résultats. — Nous donnons, dans le tableau 2, quelques-unes des mesures effectuées. Elles caractérisent les résultats qu'on peut attendre de la méthode employée.

TABLEAU II.

Carbures étudiés	Indices		Taux de transformation 0/0 (*)
	observés	calculés	
Nonène-2.....	166,4	201,58	82,54
Méthyl-2-octène-4.....	167,73	201,58	83,20
Diméthyl-2.7-octène-4.....	147,12	181,43	81,08
Méthyl-3-heptène-2.....	253,06	226,78	111,58
Diméthyl-2.5-hexène-2.....	143,47	226,78	63,30
Diméthyl-2.4-heptène-4.....	189,98	201,58	94,24
Triméthyl-2.4.7-octène-4.....	145,2	164,93	88,04

(*) Nous désignons ainsi le rapport de la quantité de réactif fixé (exprimée en iode) à la quantité correspondant à la saturation.

1° La formation du chlorure d'iode paraît appartenir au type de réactions dites « réversibles », la fixation étant incomplète au bout de 12 heures de contact, malgré un excès de réactif;

2° L'erreur relative sur la mesure est considérable et ne semble pas permettre une évaluation correcte de l'indice de non-saturation.

3° Les hydrocarbures, dont les atomes de carbone doublement liés ne sont pas substitués, conduisent à des résultats comparables;

4° Les phénomènes paraissent beaucoup plus complexes en ce qui concerne les autres hydrocarbures.

On conclut à la nécessité d'une étude plus approfondie de l'action du chlorure d'iode sur les composés non saturés, en fonction du temps, de la concentration et de la structure moléculaire.

La lenteur de la fixation nous a fait abandonner la méthode de Hübl.

B. — *Solution de chlorure d'iode dans l'acide acétique.* — 40 g de monochlorure d'iode sont dissous dans 1000 cm³ d'acide acétique glacial. Le titre de la solution est déterminé au moyen de l'hyposulfite de soude O.I.N. L'examen journalier du titre montre que la solution peut être considérée comme stable pendant la durée des mesures.

Le mode opératoire est analogue à celui utilisé pour l'étude de la méthode de Hübl, sauf que l'on a substitué le tétrachlorure de carbone au chloroforme.

L'action du chlorure d'iode a été suivie en déterminant les quantités fixées aux époques suivantes: 1', 10', 20', 30', 1 h., 1 h. 30, 2 h., 4 h., 6 h., 8 h., 12 h., 18 h., 24 h.

RÉSULTATS.

1° Carbures de la forme: $R-CH = CH-R'$.

Carbures étudiés. — Heptène-3, méthyl-2-hexène-4, méthyl-2-heptène-4, nonène-2, diméthyl-2.7-octène-4.

La fixation du chlorure d'iode est très rapide. Les graphiques tracés à l'aide des mesures effectuées (fig. 1) sont peu inclinés sur l'axe des abscisses.

Les valeurs obtenues pour les indices sont voisines et indiquent une réaction incomplète, le taux de transformation étant de l'ordre de 86-87 0/0.

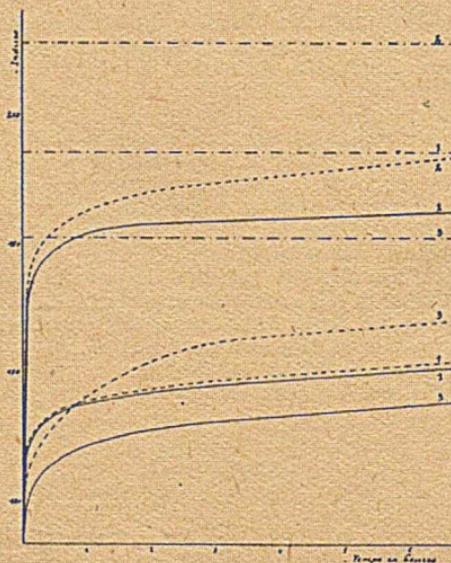


Fig. 1.

— · — · —	Indice d'iode théorique	1 : Nonène-2
- - - - -	BrI	2 : Méthyl-2-heptène-4
—————	ClI	3 : Diméthyl-2.7-octène-4

2° Carbures de la forme: $R-C = CH-R''$.



Carbures étudiés. — Méthyl-3-heptène-2, diméthyl-2.5-hexène-2, triméthyl-2.4.6-heptène-3, éthyl-5-nonène-4, triméthyl-2.4.7-octène-4.

A l'exception d'un carbure, le diméthyl-2.5-hexène-2, la fixation du réactif ne s'arrête pas au terme de la saturation, obtenue au bout de 15 minutes environ. Elle augmente rapidement avec le temps et paraît se stabiliser à une valeur voisine de la fixation d'une molécule et demie.

L'hydrogène présent sur la double liaison éthylique semble atteint par la substitution.

L'examen des graphiques obtenus (fig. 2 et 2 bis) montre une analogie pour l'ensemble des hydrocarbures étudiés.

Comment expliquer la différence de réactivité présentée par le diméthyl-2.5-hexène-2 et le méthyl-3-heptène-2 (carbures isomères).

Si l'on compare les structures moléculaires des carbures en expérience, on remarque la présence, sur les atomes de carbone doublement liés, de deux groupes méthyle à forte polarité positive. On peut admettre que cette polarité n'est pas étrangère au phénomène constaté et qu'elle serait la cause d'un empêchement à la réaction de substitution, dans certains cas. C'est alors à la disposition spatiale des groupements méthyle qu'il faudrait imputer la différence de réactivité. La présence de ces radicaux, sur le même atome de carbone fonctionnel, empêcherait pratiquement la substitution (diméthyl-2.5-hexène-2), tandis que leur répartition sur

les deux atomes de carbone doublement liés conduirait à une substitution partielle.
 Nous nous proposons de vérifier sur des carbures de structure analogue, la généralité du phénomène observé.

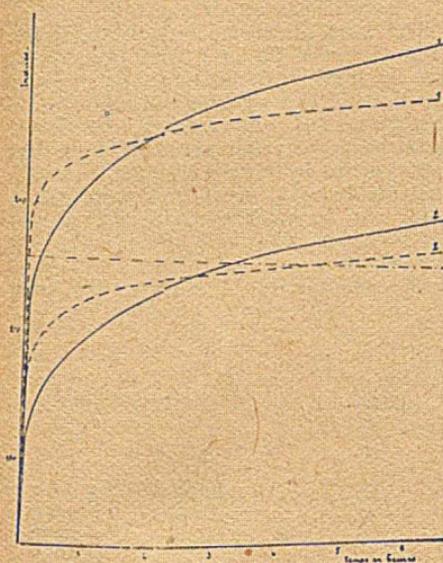


Fig. 2.

- 1 : Méthyl-3-heptène-2
 2 : Diméthyl-2.5-hexène-2

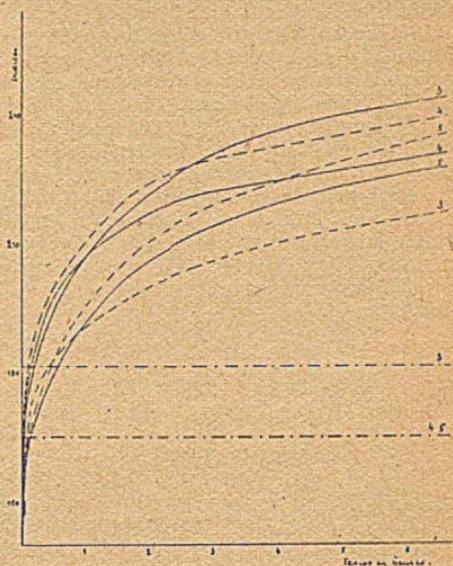


Fig. 2 bis.

- 3 : Triméthyl-2.4.6-heptène-3
 4 : Ethyl-5-nonène-4
 5 : Triméthyl-2.4.7-octène-4

3° Carbures de la forme : $R-C = C-R''$.



Carbure étudié. — Triméthyl-2.3.5-hexène-2.

La saturation est atteinte instantanément (fig. 3).

La fixation du chlorure d'iode croit très rapidement et paraît se stabiliser avec la fixation d'une molécule et demie.

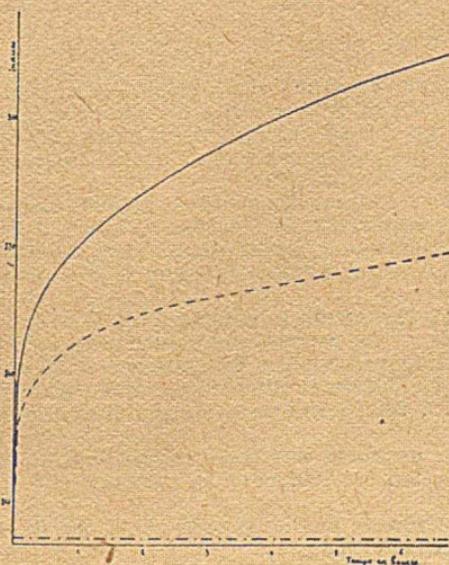


Fig. 3.

La réaction semble complexe et il est difficile de l'interpréter avec un seul exemple. Trois phénomènes possibles, sont susceptibles de se superposer :

α) L'isomérisation conduisant au triméthyl-2.3.5-hexène-3 où l'atome d'hydrogène présent sur la liaison éthylénique peut être substitué comme précédemment. Cette réaction est peu vraisemblable dans les conditions expérimentales ;

β) La substitution de l'atome d'hydrogène situé sur l'atome de carbone tertiaire. Mais alors on peut se demander pourquoi les carbures de la forme précédente présentent une très grande analogie, bien que le nombre des atomes de carbone tertiaires soit différent. La conclusion impose l'étude des dérivés saturés ;

γ) La présence d'un groupement méthylénique situé entre deux atomes de carbone électriquement négatifs peut être la cause d'une substitution aisée des atomes d'hydrogène de ce groupement. Nous préparons le triméthyl-2.3.4-pentène-2, dont l'étude nous doit permettre la vérification de cette dernière hypothèse.

C. — *Etude de la fixation du chlorure d'iode sur les hydrocarbures saturés.* — Cette étude avait pour objet l'examen de la stabilité, vis-à-vis du réactif, des atomes d'hydrogène situés sur les carbones tertiaires.

Elle a porté sur un certain nombre de carbures saturés dont les caractéristiques suivent :

TABLEAU III.

Carbures étudiés	Ébullition		d_{40}	n_D^{20}
	Pression mm	Température °C		
Méthyl-3-heptane.....	747	116,5	0,7033	1,3982
Diméthyl-2.4-hexane.....	750	108	0,6986	1,3950
Diméthyl-2.5-hexane.....	747	107	0,6937	1,3922
Diméthyl-2.4-heptane.....	749	130	0,7128	1,4023
Diméthyl-2.5-heptane.....	741	133	0,7147	1,4033
Triméthyl-2.3.5-hexane.....	738	129	0,7171	1,4051
Diméthyl-2.4-octane.....	746	152,5	0,7259	1,4090
Diméthyl-2.7-octane.....	742	156	0,7265	1,4090
Triméthyl-2.4.6-heptane.....	746	143	0,7210	1,4057
Éthyl-5-nonane.....	743	180	0,7426	1,4190
Triméthyl-2.4.7-octane.....	746	167,5	0,7344	1,4132

Les résultats obtenus montrent que :

1° D'une manière générale, les hydrocarbures saturés sont pratiquement insensibles à l'action du chlorure d'iode, dans les conditions expérimentales de la mesure de l'indice d'iode, c'est-à-dire à l'obscurité.

2° Les termes de condensation carbonée suffisamment élevée (termes en C_{11}), présentant une structure moléculaire dissymétrique, paraissent réagir légèrement, sans que toutefois la substitution observée suffise à expliquer les anomalies signalées précédemment, la quantité d'iode fixé ne dépasse pas 4-6 0/0.

IV. — ÉTUDE DE LA FIXATION DU BROMURE D'IODE.

A. — *Méthode de Hanus (suivant Dean et Hill).* — La solution de bromure d'iode est obtenue en dissolvant 13,2 g d'iode et 3 cm³ de brome dans 1.000 cm³ d'acide acétique cristallisable. Le réactif est ajouté en excès (60 0/0 au minimum) à la prise d'essai du carbure ou de l'essence à étudier, additionnée de 10 cm³ de solvant, chloroforme ou tétrachlorure de carbone.

On laisse en contact, à l'obscurité, pendant 30 minutes et on dose l'excès de réactif au moyen d'une solution d'hyposulfite de soude 0,1 N, après addition de 25 cm³ d'une solution d'iodure de potassium à 10 0/0 et de 100 cm³ d'eau. Le titre de la solution de Hanus est déterminé au moyen d'essais effectués en l'absence d'hydrocarbure.

Dans le but d'obtenir des résultats comparables à ceux des mesures effectuées avec les autres réactifs, nous avons opéré avec une solution de concentration sensiblement double de la précédente, en présence de tétrachlorure de carbone. Les quantités de réactif ajoutées et d'hydrocarbures étaient les mêmes que précédemment (soit environ 3 fois la quantité de réactif nécessaire à la saturation de la double liaison).

Les résultats obtenus au cours des mesures (tableau 4) montrent que :

1° La vitesse de réaction est beaucoup plus rapide (24 fois environ) que dans la méthode de Hübl ;

2° Les carbures de structure analogue présentent des fixations du même ordre, mais les écarts sont plus notables ;

3° D'une manière générale, les chiffres obtenus ne sont pas suffisamment constants, pour permettre un dosage approché.

TABLEAU IV.

Carbures étudiées	Indices		Taux de transformation
	observés	calculés	
Heptène-3	210,7	259,2	81,3
Méthyl-2-hexène-4	218,7	259,2	84,4
Méthyl-2-heptène-4	176,8	226,8	77,9
Nonène-2.....	141,4	201,6	70,1
Méthyl-2-octène-4	170,0	201,6	84,3
Diméthyl-2.7-octène-4.....	143,0	181,4	78,8
Méthyl-3-heptène-2	247,2	226,8	108,9
Diméthyl-2.5-hexène-2.....	222,0	226,8	97,9
Diméthyl-2.4-heptène-4	203,6	201,6	100,9
Triméthyl-2.4.6-heptène-3	194,2	181,4	107,0
Ethyl-5-nonène-4	189,8	164,9	115,1
Triméthyl-2.4.7-octène-4	166,7	164,9	101,1
Triméthyl-2.3.5-hexène-2	233,5	201,6	115,8

B. — *Solution de bromure d'iode dans l'acide acétique.* — 50 g de bromure d'iode sont dissous dans 1.000 cm³ d'acide acétique glacial.

L'étude de la fixation du réactif a été poursuivie d'une façon analogue à celle indiquée à propos du chlorure d'iode. Elle a porté sur les mêmes carbures. Le mode opératoire est identique.

RÉSULTATS.

1° *Carbures de la forme* : R-CH = CH-R'. — La vitesse de réaction est comparable à celle du chlorure d'iode. La condensation en carbone n'a aucune influence sur la quantité de réactif fixée. Par contre, la présence de chaînes ramifiées semble favoriser la réaction, comme on peut s'en rendre compte par l'examen des graphiques (fig. 1) et conduit à un taux de transformation légèrement supérieur à celui obtenu avec le chlorure d'iode.

2° *Carbures de la forme* : R-C = CH-R''. — Pour l'ensemble des carbures

étudiés, le bromure d'iode se comporte d'une façon sensiblement analogue à l'action du chlorure, la quantité de réactif fixée dépassant largement le terme de la saturation (fig. 2 et 2 bis). Cependant, les résultats ne présentent pas une homogénéité susceptible de traduire leur comportement réciproque. Parfois, la vitesse de réaction du bromure est un peu supérieure, à l'origine, pour conduire à un taux de fixation inférieur à celui du chlorure; dans d'autres cas, la limite de fixation est quelque peu supérieure à celle obtenue avec le chlorure, sans que l'on puisse envisager une relation avec la structure moléculaire des carbures en expérience.

En outre, les dérivés très substitués (triméthyl-2.4.6-heptène-3, en particulier) présentent un dépôt attestant un commencement de carbonisation de la substance.

3° *Carbures de la forme* : R-C = C-R'''. — Le terme de la saturation est encore

obtenu instantanément, mais la vitesse de réaction est ensuite inférieure à celle observée avec le chlorure (fig. 3). Au bout de 24 heures de contact, les taux de fixation sont les suivants :

chlorure : 160,2 0/0 bromure : 134,1 0/0

C. — *Etude de la fixation du bromure d'iode sur les carbures saturés.* — Le bromure d'iode réagit sensiblement avec les carbures saturés à chaîne ramifiée. La réaction paraît augmenter avec l'accroissement du poids moléculaire et le nombre de ramifications. Cependant, les carbures possédant un nombre impair de ramifications réagissent plus facilement, c'est ainsi que le méthyl-3-heptane et l'éthyl-5-nonane fixent plus de réactif que les dérivés disubstitués. La fixation maxima, pour une durée de contact de 24 heures, est de l'ordre de 11 0/0.

Ces faits pourraient expliquer la différence de comportement des chlorure et bromure d'iode, vis-à-vis des carbures éthyléniques ramifiés en dehors du groupement fonctionnel. L'augmentation du taux de fixation, en présence de bromure d'iode, serait due à une réaction de substitution des atomes d'hydrogène situés sur les atomes de carbone tertiaires.

V. — ÉTUDE DE LA CONCENTRATION ET DE L'EXCÈS DE RÉACTIF.

Les divers réactifs examinés, se comportant sensiblement d'une manière analogue, cet examen a été effectué avec la solution acétique de chlorure d'iode.

Nous avons choisi, à dessein, deux carbures pour lesquels les fixations sont nettement différentes: le diméthyl-2.5-hexène-2, dont le graphique de fixation est semblable à celui des carbures exempts de ramifications sur le groupement fonctionnel, et le triméthyl-2.4.6-heptène-3, qui réagit aisément avec le réactif (les mesures se rapportent à des essais de contact de 1 heure).

La quantité de chlorure d'iode fixée varie peu avec la concentration (fig. 4). Les résultats sont comparables pour les deux carbures étudiés. Une augmentation de la concentration dans le rapport de 1 à 5, correspond à un accroissement de l'indice de l'ordre de 10 0/0.

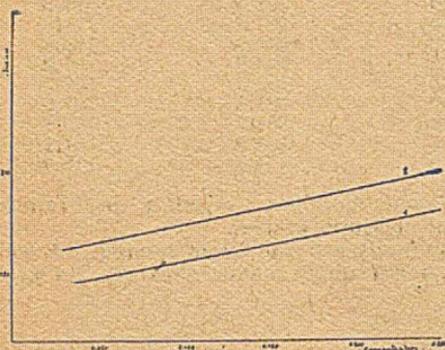


Fig. 4.

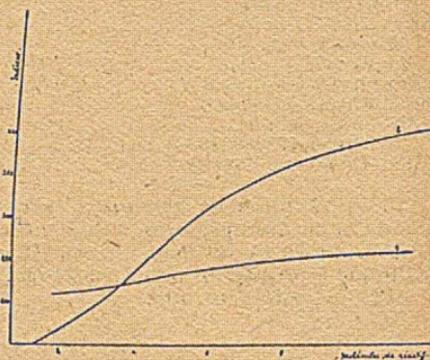


Fig. 5.

Il n'en est pas de même de la vitesse de réaction en fonction de l'excès de réactif. Comme on pouvait le prévoir, la vitesse de réaction croît rapidement avec le carbure susceptible (fig. 5), alors qu'elle est sensiblement constante pour l'autre carbure, si l'on tient compte de l'augmentation de la concentration.

La quantité de réactif passant de 2 à 10 molécules (par molécule de carbure), on note, pour les indices, les variations suivantes :

Diméthyl-2.5-hexène-2: 15 0/0 Triméthyl-2.4.6-heptène-3: 56 0/0

On voit que pratiquement, il y a intérêt à employer un excès de réactif ne dépassant pas trois molécules, ce dernier favorisant surtout les réactions secondaires.

VI. — CONCLUSIONS.

I. — Les fixations des chlorure et bromure d'iode sur la liaison éthylique sont intimement liées à la structure moléculaire.

a) Avec les carbures, dont les atomes de carbone doublement liés ne sont pas substitués, la fixation donne lieu à une réaction incomplète, les quantités de carbure transformé étant de l'ordre de 86-87 0/0 pour le chlorure, 87-91 0/0 pour le bromure d'iode.

b) Avec les carbures ramifiés sur la double liaison, la fixation du réactif dépasse largement le terme de la saturation et paraît se stabiliser à une valeur plus ou moins voisine de la fixation d'une molécule et demie.

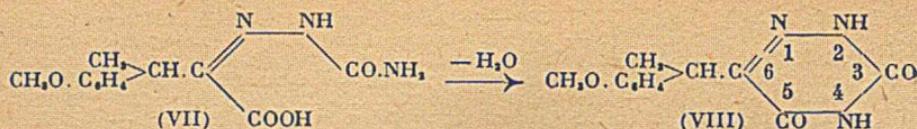
II. — Ce qui caractérise nettement la différence de comportement entre les structures précitées, c'est l'apparition de la réaction de substitution de l'atome d'hydrogène situé sur le groupement fonctionnel, en présence d'un atome de carbone tertiaire. On constate la simultanéité des réactions d'addition et de substitution.

III. — L'action des réactifs sur les carbures saturés est peu marquée et vérifie la conclusion précédente.

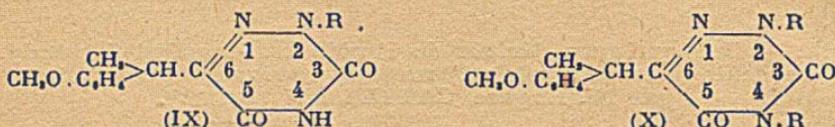
IV. — L'obtention de résultats sensiblement constants n'est possible qu'avec les carbures dont les atomes de carbone doublement liés ne sont pas substitués. La présence, dans la molécule, d'atomes de carbone très substitués paraît avoir peu d'influence sur la saturation. Le chlorure d'iode convient mieux, les dérivés étant plus stables et la sensibilité à la réaction de substitution moindre.

V. — La variation de concentration du réactif ne modifie guère les vitesses de réaction, alors que l'excès favorise, le cas échéant, la réaction de substitution.

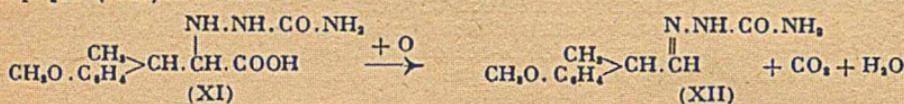
VI. — L'étude du dosage de la non-saturation exige donc l'examen simultané des réactions d'addition et de substitution. C'est l'objet d'un travail en cours d'exécution.



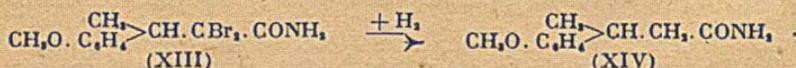
dont on a préparé divers *dérivés monoalcoylés-2* (IX) et *dialcoylés-2,4* (X). La séparation des dérivés monoalcoylés et dialcoylés qui se forment simultanément s'effectue en traitant le mélange par une solution bouillante de carbonate de sodium qui dissout seulement le dérivé monoalcoylé et l'abandonne par refroidissement :



L'hydrogénation de la semicarbazone de l'acide oxo-1 anisyl-2 *n*-butyrique par l'amalgame de sodium à 3 0/0 conduit à l'*acide semicarbazido-1 anisyl-2 n-butyrique* (XI). Ce dernier, traité par l'iode en milieu alcalin, fournit, par décarboxylation et déshydrogénation, l'une des deux *semicarbazones* de l'aldéhyde *p*-méthoxyhydratropique (XII) :

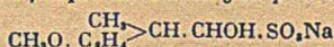


L'hypobromite de sodium transforme l' α -méthyl *p*-méthoxybenzyl]-6 dioxo-3.5 triazine-1.2.4 en *dibromo-2,2 anisyl-3 n-butylamide* (XIII) qui, par hydrogénation au moyen du zinc et de l'acide acétique, fournit l'*anisyl-3 n-butylamide* (XIV)



PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Combinaison bisulfite de l'aldéhyde *p*-méthoxyhydratropique.



Nous avons utilisé la technique de J. Bougault (5) en opérant en liqueur étherée afin d'éviter la formation d'acétal de l'alcool éthylique; nous avons modifié en plusieurs points le mode opératoire afin de le rendre plus rapide et d'éviter, le plus possible, la formation d'iodhydrines.

Dans un vase d'Erlenmeyer à large ouverture de 500 cm³ on introduit successivement 25 g d'anéthol, 100 cm³ d'éther saturé d'eau et 40 g d'oxyde jaune de mercure. Il n'est pas indispensable que ce dernier soit fraîchement préparé; par contre, il est nécessaire que l'éther saturé d'eau ne contienne aucune goutte de ce liquide en suspension, afin que l'oxyde mercurique n'adhère pas aux parois du vase, condition rendant son attaque par l'iode très difficile.

On ajoute ensuite, par petites quantités à la fois, et en agitant fréquemment, 40 g d'iode pulvérisé, en n'effectuant une nouvelle addition d'iode qu'après disparition complète de la portion précédemment ajoutée (ce que l'on constate quand la coloration rouge brun de la liqueur a fait place à une coloration jaune orange et à l'absence de particules d'iode au sein de la masse oxyde jaune de mercure-biiodure de mercure. La réaction étant fortement exothermique, on refroidit de temps à autre sous un courant d'eau quand le liquide commence à entrer en ébullition.

Lorsque tout l'iode a été ajouté, et, par suite, quand la solution reste colorée en rouge brun, on ajoute 3 à 4 g d'oxyde jaune de mercure, et l'on agit très vivement jusqu'à réapparition de la teinte jaune orange. On chauffe au bain-marie quelques minutes pour décomposer les iodhydrines, puis on abandonne plusieurs heures la fiole d'Erlenmeyer non bouchée sous une hotte à bon tirage, ce qui produit une évaporation partielle de l'éther, d'où l'inutilité de procéder à une distillation pour isoler le composé aldéhydique.

Le filtrat, constitué par une solution étherée concentrée d'aldéhyde *p*-méthoxy-

hydratropique, est agité très vivement avec 60 cm³ d'une solution de bisulfite de sodium à 1.32-1.33 (35°-36° B°): prise en masse immédiate. On laisse en contact pendant quelques heures, on recueille dans un entonnoir de Buchner, puis on lave à l'alcool éthylique à 95° et à l'éther. On laisse finalement sécher à l'air libre le produit étalé sur du papier filtre pour chasser toute trace d'éther.

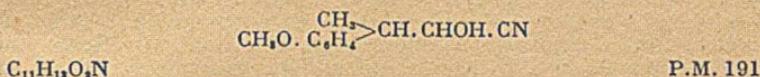
Pour purifier la combinaison bisulfitique, toujours plus ou moins colorée en jaune, on la fait dissoudre dans la quantité strictement nécessaire d'eau distillée bouillante. Les cristaux parfaitement blancs obtenus par refroidissement sont recueillis dans un entonnoir de Buchner, essorés, puis séchés à l'étuve à 50°. Les eaux-mères abandonnent toujours à la longue une quantité non négligeable du composé bisulfitique à l'état de grande pureté.

Même conservée à l'abri de la lumière, la combinaison bisulfitique s'altère lentement; elle prend une coloration jaune chamois en même temps qu'il se dégage du gaz sulfureux. La purification peut être obtenue:

1° Comme précédemment, en faisant dissoudre le produit altéré dans le moins possible d'eau distillée bouillante et en filtrant; les produits d'altération colorés étant insolubles restent dans le filtre et la combinaison bisulfitique très pure passe dans le filtrat et précipite par refroidissement;

2° En faisant bouillir le produit à purifier avec de l'alcool à 95°, solvant dans lequel passent exclusivement en dissolution la matière colorante et les produits d'altération; on essore le produit purifié dans un entonnoir de Buchner, on lave à l'éther et on laisse sécher à l'air libre.

Nitrile hydroxy-2 anisyl-3 n-butyrique.



A une solution de 20 g de cyanure de potassium à 98-99 0/0 dans 100 cm³ d'eau distillée, on ajoute, peu à peu et en agitant, 20 g de la combinaison bisulfitique de l'aldéhyde *p*-méthoxyhydratropique; on laisse en contact pendant 24 heures; il y a formation d'un magma visqueux qui se dépose au fond du vase et qui, progressivement, fait place à un produit huileux surnageant le liquide aqueux.

On épuise à différentes reprises par l'éther. La solution étherée est desséchée par agitation avec du sulfate de sodium anhydre puis filtrée. Le nitrile alcool est ensuite isolé par distillation de l'éther.

Propriétés. — Liquide huileux. Densité D_4^{19} : 1,093. Indice de réfraction n_D^{19} : 1.519.

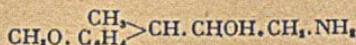
Distillé sous 15 mm de pression, le nitrile hydroxy-2 anisyl-3 *n*-butyrique se décompose vers 50° en régénérant l'aldéhyde *p*-méthoxyhydratropique et en libérant l'acide cyanhydrique:



L'aldéhyde libéré distille vers 132° sous la même pression; quelques gouttes de distillat dissous dans 1 cm³ d'alcool et agités avec un peu de solution de bisulfite de sodium donnent un précipité blanc qui est la combinaison bisulfitique de cet aldéhyde. Le même distillat fournit la réaction du bleu de Prusse.

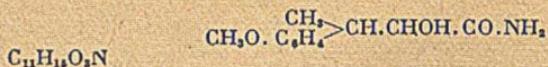
Le nitrile alcool est très sensible à l'action des alcalis qui libèrent l'acide cyanhydrique et régénèrent l'aldéhyde *p*-méthoxyhydratropique.

Nous avons tenté d'hydrogéner le nitrile alcool afin d'obtenir l'amide hydroxy-2 anisyl-3 *n*-butyrique



à l'aide des méthodes suivantes: 1° Action, sur la solution alcoolique du nitrile alcool, d'un courant d'hydrogène en présence de nickel de Raney (méthode de Délepine et Horeau) (6), de poudre de zinc et d'acide chlorhydrique, de nickel de Raney et d'hypophosphite de sodium (méthode de Bougault, Cattelain et Chabrier) (7); 2° Action, sur la solution hydroalcoolique, de l'amalgame de sodium à 3 0/0. Ces essais ont été négatifs.

(6) M. DELÉPINE et A. HOREAU, *Comptes rendus*, 1935, 201, 1301. — (7) J. BOUGAULT, E. CATTELAÏN et P. CHABRIER, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, [5], 5, 1706.

Amide hydroxy-2 anisyl-3 n-butyrique.

P.M. 209

Dans un vase à précipité de forme basse de 500 cm³, on introduit la solution étherée et déshydratée de nitrile hydroxy-2 anisyl-3 *n*-butyrique provenant du traitement de 20 g de combinaison bisulfite, puis 100 cm³ d'acide chlorhydrique pur (d. 1.17). On laisse au repos pendant plusieurs jours sous une hotte à bon tirage en ayant soin de ne pas recouvrir le vase afin que l'éther puisse s'évaporer et ne retienne pas l'amide alcool formée.

On constate une précipitation lente de l'amide alcool, précipitation que l'on peut amorcer avec quelques cristaux provenant d'une opération précédente. La liqueur, d'abord limpide et de couleur jaune paille, prend, au début de la précipitation, une teinte jaune chamois qui va en s'accroissant pour devenir rouge foncé.

On recueille le précipité dans un entonnoir de Buchner à plaque filtrante en verre d'Iéna (11 G 1) et on le débarrasse de l'acide chlorhydrique qu'il retient soit par lavage avec de l'eau ammoniacale, soit par broyage dans un mortier avec un peu d'eau et addition ménagée de soude diluée jusqu'à virage de la phénolphthaléine, traitement suivi d'un lavage à l'eau sur l'entonnoir de Buchner, soit enfin par séjour prolongé dans le vide sous une cloche renfermant de la lessive de soude concentrée. Il convient de ne pas laisser trop longtemps les cristaux d'amide alcool en contact avec l'acide chlorhydrique concentré qui a tendance à la résinifier.

L'amide alcool est ensuite purifiée par cristallisation dans l'eau bouillante; il est indispensable que la purification soit effectuée sur un produit exempt d'acide chlorhydrique, afin d'éviter l'hydrolyse de la fonction amide.

Nous avons tenté d'hydrogéner par la méthode de Clemmensen (8) (zinc amalgamé et acide chlorhydrique concentré) l'amide alcool afin d'obtenir l'acide anisyl-3 *n*-butyrique; bien que l'action hydrogénante ait été poursuivie pendant 4 heures au bain-marie bouillant, la fonction alcool secondaire ne subit aucune modification.

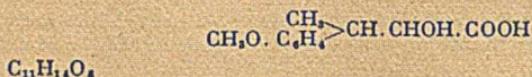
Un essai d'hydrogénation au moyen de l'iode et du phosphore en milieu acétique a fourni les mêmes résultats négatifs (ébullition pendant trois heures).

Propriétés. — L'amide hydroxy-2 anisyl-3 *n*-butyrique fond à 123°. Elle est peu soluble dans l'eau froide, mais très soluble dans l'eau bouillante.

Analyse :

Trouvé 0/0 C 63,15 H 7,17 N 6,69.

Calculé 0/0 (pour C₁₁H₁₄O₂N) C 62,95 H 7,37 N 6,79

Acide hydroxy-2 anisyl-3 n-butyrique.

P.M. 210

Dans une fiole cylindro-conique de 500 cm³ on introduit successivement 5 g d'amide hydroxy-2 anisyl-3 *n*-butyrique, 150 cm³ d'eau distillée, 15 cm³ d'acide chlorhydrique pur (d. 1.17) et 2 cm³ d'acide acétique. La fiole étant munie d'un réfrigérant ascendant, on chauffe au bain-marie bouillant pendant quatre heures : l'acide alcool précipite par refroidissement sous forme d'un liquide sirupeux.

On décante et l'on épuise le résidu à trois reprises différentes avec 10 à 15 cm³ d'éther (soit au total 30 à 45 cm³); la solution étherée est lavée 2 ou 3 fois avec quelques centimètres cubes d'eau distillée pour éliminer la plus grande partie de l'acide acétique. Le résidu sirupeux obtenu après évaporation de l'éther cristallise rapidement par agitation.

Rendement : 8 g d'amide alcool ont fourni 6 g 500 d'acide hydroxy-2 anisyl-3 *n*-butyrique, soit un rendement de 81 0/0.

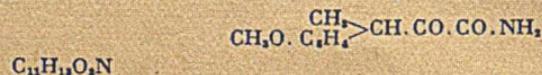
Propriétés. — Cristaux fondant à 91°-92°. Composé insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool fort, l'éther, l'acétone.

Poids moléculaire (par acidimétrie). Calculé : 210; trouvé : 209.

Analyse :

Trouvé 0/0 C 62,85 H 6,66

Calculé 0/0 (pour C₁₁H₁₄O₄) C 62,63 H 6,78

Amide oxo-2 anisyl-3 n-butyrique.

P.M. 207

(8) E. CLEMMENSEN, *B.*, 1913, 48, 1837; et 1914, 47, 51 et 681.

Dans une fiole cylindro-conique de 100 cm³ on introduit successivement 30 g d'acétone anhydre, 10 cm³ d'acide acétique et 3 g de permanganate de potassium pulvérisé. On ajoute progressivement (durée: une heure) 2 g d'amide hydroxy-2 anisyl-3 *n*-butyrique en refroidissant sous un courant d'eau dès que le liquide s'échauffe et en agitant fréquemment.

La solution acétono-acétique d'amide cétone renfermant le bioxyde de manganèse en suspension est versée dans 10 cm³ de solution de bisulfite de sodium à 1.32-1.33 préalablement diluée avec 50 cm³ d'eau distillée; la liqueur se décolore et s'échauffe fortement.

La solution décolorée est soumise à l'action du vide pour éliminer l'acétone; l'amide cétone ne tarde pas à précipiter.

On verse ensuite dans un cristalliseur et on laisse en repos pendant 12 heures pour éliminer les dernières traces de dissolvant. On recueille le précipité dans un creuset I G 3 à plaque filtrante en verre fritté et on lave à l'eau distillée l'amide cétone qui n'a pas besoin d'autre purification. Dessiccation à l'étuve à 50°.

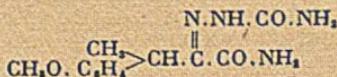
Rendement: 4 g d'amide alcool ont fourni 2,300 g d'amide cétone, soit un rendement de 57,5 0/0.

Propriétés. — Cristaux fondant à 119°-120°, insolubles dans l'eau froide, solubles dans l'acétone.

Analyse:

Trouvé 0/0 C 63,51 H 6,37 N 6,61
Calculé 0/0 (pour C₁₁H₁₁O₂N) C 63,76 H 6,28 N 6,76

Semicarbazone de l'amide oxo-2 anisyl-3 n-butyrique.



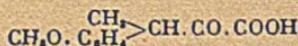
C₁₁H₁₁O₂N₄

P.M. 264

On l'obtient par addition à une solution d'amide oxo-2 anisyl-3 *n*-butyrique dans l'alcool à 95°, d'un grand excès d'un mélange à volumes égaux d'une solution aqueuse de chlorhydrate de semicarbazide au tiers et d'une solution d'acétate de sodium à 50 0/0. Le précipité se forme lentement. On le recueille après 48 heures dans un entonnoir de Buchner et on le lave avec un peu d'eau distillée.

Propriétés. — Cristaux fondant à 239°, insolubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool à chaud.

Acide oxo-2 anisyl-3 n-butyrique.



C₁₁H₁₁O₄

P.M. 208

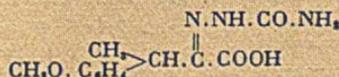
Préparation. — On chauffe au bain-marie bouillant pendant 1 h. 30 dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant 1 g d'amide oxo-2 anisyl-3 *n*-butyrique avec 50 cm³ d'acide chlorhydrique (d: 1,17) dilué à 10 0/0 (en volume); la dissolution s'effectue rapidement et la liqueur prend une coloration jaune.

Après refroidissement on épuise à trois reprises avec 10 cm³ d'éther chaque fois; on lave ensuite la solution étherée colorée en jaune avec deux fois 5 cm³ d'eau distillée pour éliminer l'acide chlorhydrique. La solution étherée, desséchée par agitation avec du sulfate de sodium anhydre, est évaporée et le résidu sirupeux maintenu pendant deux jours à la glacière. On obtient finalement une masse cristalline incolore.

Propriétés. — Cristaux fondant à 30°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther et l'acétone.

Poids moléculaire (par acidimétrie). Calculé: 208; trouvé: 207.

Semicarbazone de l'acide oxo-2 anisyl-3 n-butyrique.



C₁₁H₁₁N₃O₄

P.M. 265

Dans une fiole cylindro-conique de 250 cm³ on introduit 3 g d'amide oxo-2 anisyl-3 *n*-butyrique, 20 cm³ de soude normale et 100 cm³ d'eau distillée. On chauffe au bain-marie bouillant pendant une heure et demie pour transformer intégralement l'amide cétone en acide oxo-2 anisyl-3 *n*-butyrique.

On laisse refroidir et l'on ajoute un grand excès de chlorhydrate de semicarbazide,

soit 5 g (au lieu de 1,608 g) après l'avoir fait dissoudre dans une petite quantité d'eau distillée et après avoir neutralisé la solution (chlorhydrate de semicarbazide 5 g; eau distillée : 10 cm³, bicarbonate de sodium q. s. pour neutralisation en présence de phénolphtaléine).

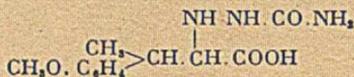
On laisse en contact pendant une heure, puis on précipite la semicarbazone formée par addition d'acide chlorhydrique dilué. On recueille le précipité dans un entonnoir de Buchner, on lave à l'éther et l'on fait sécher à l'étuve à 50°.

La semicarbazone est purifiée par cristallisation à chaud dans l'alcool à 95°.

Propriétés. — Cristaux fondant à 207°₅, insolubles dans l'eau, très peu solubles dans les solvants organiques.

Poids moléculaire (par acidimétrie). Calculé : 265; trouvé : 266,1.

Acide semicarbazido-2 anisyl-3 n-butyrique.



C₁₁H₁₇O₄N₃

P. M. 267

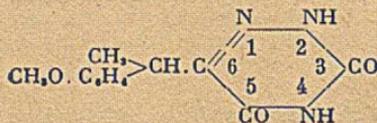
Préparation. — A une suspension de 2,65 g (environ un centième de molécule) de l'amide ou de l'acide oxo-2 anisyl-3 n-butyrique dans 50 cm³ d'eau distillée, on ajoute 35 g d'amalgame de sodium à 3 0/0. On chauffe au bain-marie jusqu'à décomposition complète de l'amalgame, on laisse refroidir, on décante et l'on filtre.

On ajoute au filtrat de l'acide chlorhydrique dilué jusqu'à cessation de précipité. Ce dernier est recueilli dans un entonnoir de Buchner, lavé avec un peu d'eau distillée, puis dissous à chaud dans 20 cm³ d'alcool absolu.

On obtient par refroidissement un précipité cristallin qu'on lave avec quelques centimètres cubes d'alcool absolu et que l'on fait sécher à l'étuve à 50°.

Propriétés. — Composé cristallisé fondant à 184°₅, insoluble dans l'eau à froid, peu soluble dans l'alcool froid, soluble dans l'alcool bouillant.

[α-Méthyl p-méthoxybenzyl]-6 dioxo-3.5 triazine-1.2.4.



C₁₁H₁₁O₃N₃

P. M. 247

Préparation. — 3,600 g de semicarbazone de l'acide oxo-2 anisyl-3 n-butyrique sont délayés dans environ 50 cm³ d'eau distillée et la bouillie claire additionnée de soude normale jusqu'à virage de la phénolphtaléine. On ajoute un excès de soude normale, soit 6 cm³, puis une quantité suffisante d'eau distillée pour obtenir un volume d'environ 100 cm³.

On verse dans une fiole cylindro-conique de 250 cm³ et l'on chauffe à une douce ébullition pendant 5 heures. On laisse refroidir, puis on précipite l'[α-méthyl-p-méthoxybenzyl]-6-dioxo-3.5 triazine-1.2.4 par un courant de gaz carbonique. Le filtrat est additionné de 7 cm³ de soude normale et le liquide chauffé pendant une heure pour cycliser la portion de la semicarbazone de l'acide oxo-2 anisyl-3 n-butyrique qui n'a pas subi l'action déshydratante de la soude. On effectue comme précédemment la précipitation par un courant de gaz carbonique.

Les précipités sont réunis dans un entonnoir de Buchner, lavés à l'eau distillée et séchés à 100°.

Purification par cristallisation dans l'alcool absolu à chaud.

Propriétés. — L'[α-méthyl p-méthoxybenzyl]-6 dioxo-3.5 triazine-1.2.4 fond à 220°₅. Elle se présente sous aspect de paillettes brillantes (cristallisation dans l'alcool absolu bouillant), insolubles dans l'eau, très peu solubles dans les solvants organiques. L'alcool bouillant est son meilleur dissolvant et peut être employé avec avantage pour sa purification, la solubilité à froid étant faible.

L'[α-méthyl p-méthoxybenzyl]-6 dioxo-3.5 triazine-1.2.4 est un acide faible, ses sels étant décomposés non seulement par l'acide acétique, mais par l'acide carbonique. Il en résulte qu'elle est soluble dans les alcalis dilués, mais qu'elle ne se dissout pas à froid dans les solutions de carbonates alcalins.

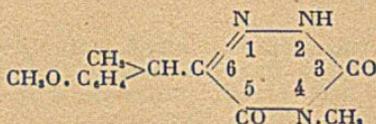
Titrée en solution alcoolique en présence de phénolphtaléine elle se comporte comme monoacide, mais ce titrage ne peut être utilisé pour déterminer le poids moléculaire, le chiffre trouvé étant trop élevé, vraisemblablement par suite de la dissociation partielle du sel alcalin, même en liquer alcoolique.

L'[\$\alpha\$-méthyl *p*-méthoxybenzyl]-6 dioxo-3.5 triazine-1.2.4 ne donne qu'une seule série de sels, mais deux séries de dérivés alcoylés suivant qu'il y a fixation d'un ou de deux groupes alcoyle. Comme l'a montré J. Bougault, pour les autres alcoyl-6 dioxo-3.5 triazines-1.2.4, l'alcoylation s'effectue toujours à l'azote, en position 4 (dérivé monoalcoylé) ou 2.4 (dérivé dialcoylé).

Analyse :

Trouvé 0/0 C 58,36 H 5,10 N 16,84
Calculé 0/0 (pour C₁₁H₁₁O₂N₃) C 58,30 H 5,26 N 17

Dérivé monométhylé-4
de l'[\$\alpha\$-méthyl *p*-méthoxybenzyl]-6 dioxo-3.5 triazine-1.2.4.

C₁₁H₁₁O₂N₃

P.M. 261

Préparation. — Dans un tube à essai on introduit 0,494 g (un cinq centième de molécule) d'[\$\alpha\$-méthyl *p*-méthoxybenzyl]-6 dioxo-3.5 triazine-1.2.4 et 15 cm³ d'alcool méthylique à 98-99. On ajoute une quantité suffisante de solution concentrée de potasse dans l'alcool méthylique jusqu'à virage de la phénolphtaléine, puis 0 cm³ 140 (théorie 0 cm³ 12) d'iodure de méthyle. Le tube fermé à la lampe est chauffé pendant trois heures au bain-marie bouillant.

Après refroidissement, le contenu du tube est évaporé au bain-marie. Le résidu est lavé avec quelques centimètres cubes d'eau pour dissoudre l'iodure de potassium formé puis repris par de l'eau très légèrement alcaline pour éliminer la totalité de l'[\$\alpha\$-méthyl *p*-méthoxybenzyl]-6 dioxo-3.5 triazine-1.2.4 non méthylée sans attaquer le dérivé monométhylé-4.

Le résidu est formé de dérivé monométhylé-4 accompagné d'un peu de dérivé diméthylé-2.4. Leur séparation s'effectue en utilisant la propriété que possède le dérivé monométhylé d'être soluble dans une solution bouillante de carbonate de sodium qui l'abandonne par refroidissement, une petite quantité restant en solution à froid, mais pouvant être précipitée par acidulation acétique ou chlorhydrique.

Propriétés. — Composé cristallisé, fondant à 159°-160°, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool à chaud.

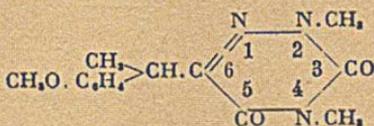
Le dérivé monométhylé est nettement acide; il est soluble dans la soude diluée, mais son acidité est comparable à celle d'un phénol, de telle sorte qu'il ne peut être titré en présence de phénolphtaléine.

Si l'on traite par la soude à l'ébullition le dérivé monométhylé, il y a dégagement de monométhylamine, ce qui prouve, comme l'a indiqué J. Bougault, que la méthylation s'est effectuée à l'azote et non sur un carbone.

Analyse :

Trouvé 0/0 C 59,65 H 5,85 N 16,95
Calculé 0/0 (pour C₁₁H₁₁O₂N₃) C 59,77 H 5,74 N 16,09

Dérivé diméthylé-2.4
de l'[\$\alpha\$-méthyl *p*-méthoxybenzyl]-6 dioxo-3.5 triazine-1.2.4.

C₁₄H₁₇O₂N₃

P.M. 275

Préparation. — Le dérivé diméthylé-2.4 se forme en même temps que le dérivé monométhylé-4 par méthylation directe de l'[\$\alpha\$-méthyl *p*-méthoxybenzyl]-6 dioxo-3.5 triazine-1.2.4. On le sépare, comme il a été indiqué précédemment, en utilisant la propriété qu'il possède d'être insoluble dans une solution bouillante de carbonate de sodium.

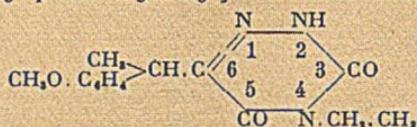
On peut aussi l'obtenir par méthylation du dérivé monométhylé-4, en chauffant, dans les mêmes conditions (tube scellé pendant trois heures au bain-marie bouillant), molécules égales du dérivé monométhylé, de soude et d'iodure de méthyle en solution dans l'alcool méthylique.

Propriétés. — Cristaux fondant à 142°5, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool à chaud. La solubilité dans les divers solvants est plus grande que celle du dérivé monométhylé.

Analyse:

Trouvé 0/0 C 60,90 H 6,29 N 15,39
 Calculé 0/0 (pour $C_{14}H_{17}O_2N_3$) C 61,09 H 6,18 N 15,27

Dérivé monoéthylé-4
 de l'[\(\alpha\)-méthyl *p*-méthoxybenzyl]-6 dioxo-3.5 triazine-1.2.4.

 $C_{14}H_{17}O_2N_3$

P.M. 275

Préparation. — Dans un tube à essai on introduit 2,47 g (un centième de molécule) d'[\(\alpha\)-méthyl *p*-méthoxybenzyl]-6 dioxo-3.5 triazine-1.2.4 et 10 cm³ d'alcool éthylique à 95°-96°. On ajoute une quantité suffisante d'une solution concentrée de potasse dans l'alcool éthylique absolu, jusqu'à virage de la phénolphthaléine, puis 1 cm³ 3 (théorie 0 cm³ 78) d'iodure d'éthyle. Le tube fermé à la lampe est chauffé pendant cinq heures au bain-marie bouillant.

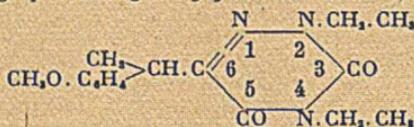
On utilise pour la séparation des dérivés monoéthylé et diéthylé la même technique que pour celles des dérivés monométhylé et diméthylé.

Propriétés. — Cristaux fondant à 132°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool à chaud.

Analyse:

Trouvé 0/0 C 60,85 H 6,31 N 15,37
 Calculé 0/0 (pour $C_{14}H_{17}O_2N_3$) C 61,09 H 6,18 N 15,27

Dérivé diéthylé-2.4
 de l'[\(\alpha\)-méthyl *p*-méthoxybenzyl]-6 dioxo-3.5 triazine-1.2.4.

 $C_{16}H_{21}O_2N_3$

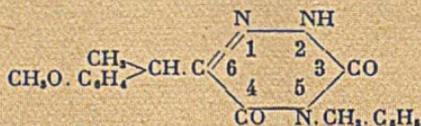
P.M. 303

Préparation. — On l'obtient, en même temps que le dérivé monoéthylé-4, par éthylation directe de l'[\(\alpha\)-méthyl *p*-méthoxybenzyl]-6 dioxo-3.5 triazine-1.2.4. Son insolubilité dans la solution bouillante de carbonate de sodium permet de le séparer du dérivé monoéthylé-4.

On l'obtient aussi par éthylation du dérivé monoéthylé-4 en chauffant, dans les mêmes conditions (tube scellé pendant cinq heures au bain-marie bouillant), molécules égales du dérivé monoéthylé-4, de soude et d'iodure d'éthyle en solution dans l'alcool éthylique absolu.

Propriétés. — Composé liquide, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool à chaud.

Dérivé monobenzylé-4
 de l'[\(\alpha\)-méthyl *p*-méthoxybenzyl]-6 dioxo-3.5 triazine-1.2.4.

 $C_{15}H_{19}O_2N_3$

P.M. 337

Préparation. — 2,470 g (un centième de molécule) d'[\(\alpha\)-méthyl *p*-méthoxybenzyl]-6 dioxo-3.5 triazine-1.2.4 sont dissous dans 10 cm³ d'alcool éthylique à 90°. On ajoute successivement une solution concentrée de potasse dans l'alcool éthylique jusqu'à virage de la phénolphthaléine, puis 1 cm³ 7 (théorie 1 cm³ 1) de chlorure de benzyle. La dissolution limpide est maintenue à une douce ébullition au réfrigérant à reflux pendant quatre heures.

Le liquide est évaporé à siccité au bain-marie pour chasser l'alcool. Le résidu, constitué par un mélange d'[\(\alpha\)-méthyl *p*-méthoxybenzyl]-6 dioxo-3.5 triazine-1.2.4, de dérivé monobenzylé-4 et de dérivé dibenzylé-2.4, est repris par 5 cm³ d'alcool à 90° bouillant, puis par de la soude normale en solution aqueuse, soit 2 cm³ 8, c'est-à-dire une quantité suffisante pour dissoudre l'[\(\alpha\)-méthyl *p*-méthoxybenzyl]-6 dioxo-3.5 triazine-1.2.4 qui n'a pas réagi, mais insuffisante pour dissoudre le dérivé monobenzylé. Le résidu est traité successivement par un mélange à parties égales

d'éther ordinaire et d'éther de pétrole pour enlever les produits colorés, puis par une solution à 10 0/0 de carbonate de sodium sec.

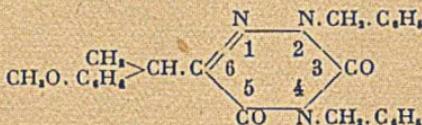
Après quelques instants d'ébullition, on filtre la liqueur très chaude et l'on répète l'opération avec le résidu à trois reprises en utilisant chaque fois 5 cm³ de solution alcaline; le dérivé monobenzylé-4, insoluble à froid, se sépare par refroidissement; une petite quantité reste en solution mais peut être précipitée par acidulation acétique ou chlorhydrique.

Propriétés. — Composé cristallisé, fondant à 206°, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool à chaud.

Analyse :

Trouvé 0/0 C 67,42 H 5,85 N 13,58
Calculé 0/0 (pour C₁₁H₁₁O₂N₂) C 67,65 H 5,63 N 13,46

Dérivé dibenzylé-2,4
de l' [α -méthyl *p*-méthoxybenzyl]-6 dioxo-3.5 triazine-1.2.4.



C₁₁H₁₁O₂N₂

P.M. 427

Préparation. — On l'obtient en même temps que le dérivé monobenzylé-4 par benzoylation directe de l' [α -méthyl *p*-méthoxybenzyl]-6 dioxo-3.5 triazine-1.2.4; le dérivé dibenzylé-2.4 est séparé en utilisant la propriété des dérivés dialcylés-2.4 d'être insolubles dans une solution bouillante de carbonate de sodium.

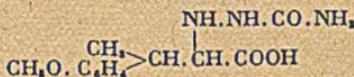
On peut encore préparer ce composé par benzoylation du dérivé monobenzylé-4; on chauffe à l'ébullition, pendant quatre heures, molécules égales du dérivé monobenzylé-4, de potasse et de chlorure de benzyle en solutions dans l'alcool éthylique à 90°.

Propriétés. — Composé cristallisé, fondant à 160°,5-161°,5, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool à chaud.

Analyse :

Trouvé 0/0 C 72,81 H 5,98 N 9,97
Calculé 0/0 (pour C₁₁H₁₁O₂N₂) C 73,06 H 5,85 N 9,83

Acide semicarbazido-2-anisyl-3 n-butyrique.



C₁₁H₁₇O₄N₃

P.M. 267

Préparation. — 0,500 g de semicarbazone de l'acide oxo-2 anisyl-3 *n*-butyrique sont dilués dans l'eau distillée. On ajoute 10 g d'amalgame de sodium à 3 0/0 et on laisse en contact jusqu'à disparition progressive de l'amalgame.

Le filtrat est additionné d'un excès d'acide chlorhydrique dilué; le précipité est lavé à l'eau chaude, puis dissous à chaud dans 10 cm³ d'alcool absolu: par refroidissement l'acide semicarbazido-2 anisyl-3 *n*-butyrique précipite à l'état cristallin; on lave les cristaux avec un peu d'alcool absolu et on les sèche à l'étuve à 50°.

Propriétés. — Composé cristallisé, fondant à 184°,5, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool à chaud.

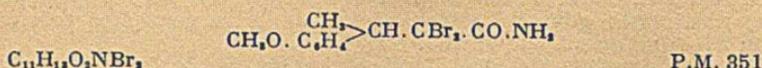
Ce composé, comme tous les acides α -semicarbazides, possède des propriétés fortement réductrices. Oxydé par le réactif de Nessler, il y a régénération de la semicarbazone de l'acide oxo-2 anisyl-3 *n*-butyrique.

Oxydé par l'iode en milieu alcalin, l'acide semicarbazido-2 anisyl-3 *n*-butyrique fournit la semicarbazone de l'aldéhyde *p*-méthoxyhydratropique fondant à 134°, alors que l'action directe de la semicarbazide sur cet aldéhyde conduit à un mélange de deux semicarbazones isomères (Balbiano et Paolini (9), Béhal et Tiffeneau (10) fondant l'une à 134°, l'autre à 207°.

A une dissolution de 2,67 g (un centième de molécule) d'acide semicarbazido-2 anisyl-3 *n*-butyrique dans 20 cm³ d'une solution de carbonate de sodium anhydre à 10 0/0, on ajoute peu à peu une solution aqueuse d'iode ioduré (iode: 10 g; iodure de potassium: 20 g; eau distillée: q. s. pour 1.000 cm³) en attendant la décoloration de la liqueur avant de faire une nouvelle addition. L'oxydation est terminée quand la décoloration ne se produit plus.

Le précipité est lavé à l'éther pour éliminer l'excès d'iode, puis purifié par cristallisation dans l'alcool à 95° bouillant.

Dibromo-2.2 anisyl-3 n-butyramide.

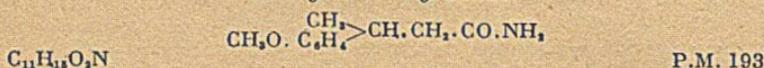


2,47 g (un centième de molécule) d'[\alpha-méthyl-p-méthoxy-benzyl]-6-dioxo-3.5 triazine-1.2.4 sont délayés dans 30 cm³ d'eau distillée. On ajoute successivement 1 cm³ 600 de lessive de soude (d : 1,33) puis, après dissolution, par petites quantités et en maintenant le récipient dans l'eau glacée, 50 cm³ de solution d'hypobromite de sodium (brome : 5 cm³; lessive de soude de d = 1,33 : 50 g : eau distillée : 100 cm³).

Lorsque tout le dégagement gazeux a cessé, on verse un excès de solution de bisulfite de sodium : il y a formation d'un précipité jaunâtre d'abord visqueux, mais qui se solidifie rapidement. Purification soit par cristallisation dans l'eau bouillante, soit mieux dans l'alcool à 60° bouillant.

Propriétés. — Composé cristallisé fondant à 130°, insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool à 60° à froid, très soluble dans le même solvant à l'ébullition.

Anisyl-3 n-butyramide.



Préparation. — 0,351 g (un millième de molécule) de dibromo-2.2 anisyl-3 n-butyramide sont additionnés de 6 cm³ d'acide acétique à 50 0/0 et de 1 g de zinc en poudre. On chauffe au bain-marie bouillant pendant deux heures.

Au filtrat on ajoute de la lessive de soude jusqu'à virage de la phénolphthaléine; on observe un abondant précipité blanc d'hydroxyde de zinc, d'acétate de zinc et d'amide.

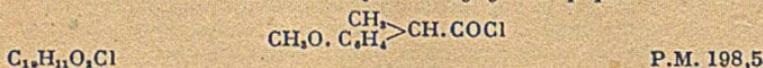
On épulse à trois reprises par 15 cm³ d'éther à chaque fois; ou sèche la solution étherée par agitation avec du sulfate de sodium anhydre et l'on évapore l'éther au bain-marie; le résidu est constitué par l'anisyl-3 n-butyranide que l'on purifie par cristallisation dans l'alcool à 60° à chaud.

Propriétés. — Composé cristallisé, fondant à 109°, insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'éther, peu soluble dans l'alcool à 60° à froid, très soluble dans le même solvant à l'ébullition.

Analyse:

Trouvé 0/0 C 68,28 H 8,03 N 7,43
Calculé 0/0 (pour C₁₁H₁₁O₂N) C 68,39 H 7,77 N 7,25

Chlorure de l'acide p-méthoxyhydratropique.



Préparation. — Ce composé est obtenu par action du chlorure de thionyle sur l'acide p-méthoxyhydratropique ou acide anisyl-2 propionique. Ce dernier est préparé suivant la méthode de J. Bougault (11) par oxydation de l'aldéhyde p-méthoxyhydratropique ou anisyl-2 propanal au moyen de l'oxyde d'argent en milieu alcalin.

On mélange 9,500 g d'acide p-méthoxyhydratropique avec 5 cm³ de chlorure de thionyle et on laisse en contact pendant deux heures. On observe un dégagement de gaz chlorhydrique en même temps qu'un abaissement de température (environ 10°) qui se maintient jusqu'à ce que la réaction soit achevée.

On chasse l'excès de chlorure de thionyle au bain-marie, puis on effectue une première distillation sous un vide de 28-30 mm. Le produit coloré obtenu est distillé dans les mêmes conditions; on recueille le distillat légèrement jaunâtre qui passe à 156°-157°.

Propriétés. — Liquide légèrement jaunâtre, bouillant à 156°-157° (sous 28-30 mm). Densité à + 18°5 : 1,171.

Indice de réfraction à + 19°5 : 1,5340.

Le chlorure de l'acide p-méthoxyhydratropique est hydrolysé immédiatement par agitation avec quelques centimètres cubes d'eau : précipité d'acide p-méthoxyhydratropique et libération d'acide chlorhydrique.

N° 115. — Préparation du triphénylméthane, par E. PEYTRAL (19.7.42).

Il n'est pas rapporté dans la littérature qu'on ait essayé l'hydrogénation directe, sans « véhicule », des vapeurs de triphénylcarbinol. Sabatier donne cette indication : « Les vapeurs de triphénylcarbinol, véhiculées par un excès de benzène et entraînées par l'hydrogène sur le nickel à 400°, fournissent aisément du triphénylméthane ».

J'ai essayé l'hydrogénation directe : l'hydrogène est amené dans un petit ballon un peu au-dessus du triphénylcarbinol qui est chauffé un peu au-dessous de son point d'ébullition, 360°. L'hydrogène entraîne un brouillard d'alcool sublimé dans le tube à catalyse garni d'une trainée de nickel préparé selon le procédé Sabatier et chauffé vers 380°. La transformation est intégrale : le produit recueilli fond à 92°.

L'opération est aisée. Il n'y a de difficulté que pour retenir en totalité le carbure que l'hydrogène entraîne. On peut faire barboter les gaz à la sortie dans de l'eau maintenue un peu au-dessous de 100°, le carbure s'y rassemble, fondu, et cristallise au refroidissement.

(Laboratoire de Chimie générale, Alger.)

N° 116. — Note sur un dosage simple du fluoborate de potassium dans un mélange de sels neutres ; par M^{lle} Alice GONARD (23.5.42).

L'auteur a appliqué au dosage de l'acide fluoborique la méthode que Schucht et Moller ont employé pour doser l'acide fluosilicique. La stabilité plus grande de BF_3H modifie un peu la technique relative à SiF_4H_2 .

J'ai essayé en vue de travaux en cours de doser le fluoborate de potassium dans un mélange de sels neutres sans passer par les dosages compliqués de B et F.

J'ai employé avec quelques modifications la méthode employée par Schucht et Möller pour l'acide fluosilicique :



mais contrairement à la réaction précédente, la réaction :



ne se produit instantanément et à froid qu'en très petite proportion ; il faut maintenir à chaud douze heures en présence d'une quantité de soude environ double de celle nécessaire à la réaction précédente, pour neutraliser au fur et à mesure de sa formation l'acide borique produit.

Mode opératoire. — On met dans une fiole conique de 250 cm³ le sel à analyser (0,3 à 0,5 g), 50 cm³ d'une solution concentrée 4 n neutre de chlorure de calcium, 20 cm³ de soude normale et on chauffe au bain de sable en évitant l'évaporation pendant 12 heures environ. On ajoute 1 goutte d'hélianthine, et on verse l'acide chlorhydrique titré rapidement jusqu'à coloration rose plus deux à trois centimètres cubes. On laisse chauffer au bain de sable 1 heure environ pour bien redissoudre la chaux formée pendant la première partie de l'opération dans l'acide dilué ; on étend à 150 cm³ environ puis on termine le dosage à deux burettes en prenant comme virage, le virage au jaune de l'hélianthine. En prenant ces précautions l'erreur maximum est de 1 0/0. L'acide borique libéré est sans action sur l'hélianthine dans ces conditions. Un échantillon de fluoborate contenant un peu d'oxyde de fer a donné les résultats suivants : 99,7, 99,06, 99,88, 99,41, 99,39, 99,55, 98,9 0/0 écart maximum 1 0/0, nombre probable : 99,41 0/0.

N° 117. — Action des métalloïdes sur les oxydes basiques ; par MM. Marcel LEMARCHANDS et Ladislas SCHWARTZ (22.5.42).

Le soufre comme l'iode, le brome, le chlore, peut se fixer sur les oxydes basiques pour fournir un composé d'addition de formule SOME (Me divalent). Ce composé a été préparé avec Ag_2O ; nous en donnons les propriétés physiques et chimiques. Ainsi s'établit la généralisation de l'action des oxydes basiques sur les métalloïdes prévue par l'un de nous.

L'un de nous (1) a déjà étudié cette action entre divers oxydes basiques (Ag, Hg, Pb), l'iode, le brome et le chlore. Nous avons recherché dans ce travail comment le soufre se comporte vis-à-vis des mêmes oxydes.

L'action se produit au mieux soit dans un dissolvant approprié (CCl_4), soit par absorption directe par la surface des oxydes de la vapeur de soufre. Dans ce dernier

cas une porphyrisation de l'oxyde mis en expérience est nécessaire pour obtenir l'action totale.

En solution, le soufre en poudre en excès par rapport à Ag_2O est dissous dans du tétrachlorure de carbone dont nous avons vérifié la pureté et que nous avons séché sur de l'anhydride phosphorique, filtré et distillé. Cette dissolution est filtrée et nous y introduisons une quantité pesée d'oxyde d'argent en poudre.

Pour favoriser le contact entre le soufre dissous et les grains d'oxyde d'argent, nous avons employé l'agitation mécanique qui donne le maximum de surface de contact et permet par suite la formation d'une nouvelle couche de composé. Pour cela la bouteille émeri contenant ces corps est placée dans un agitateur mécanique avec deux tiges de verre. La réaction commence au bout de plusieurs heures, mais se poursuit très lentement. L'oxyde d'argent brun prend une teinte brun grisâtre laquelle passe au bout de plusieurs semaines au gris acier.

Pendant la réaction, nous n'avons pas observé de dégagement gazeux dû au déplacement de l'oxygène par le soufre.

Après agitation de plusieurs semaines, le liquide est décanté et filtré sur un filtre Schott préalablement pesé. Le précipité est lavé plusieurs fois avec du tétrachlorure de carbone jusqu'à élimination complète du soufre, il est séché ensuite à l'étuve à 80° jusqu'à poids constant et pesé. On a observé une augmentation de poids de l'oxyde d'argent introduit, augmentation qui correspond à la fixation d'un atome-gramme de soufre par molécule-gramme d'oxyde d'argent.

A l'état de vapeur, une quantité pesée d'oxyde d'argent broyé et porphyrisée, est étendu en couche mince dans un cristalliseur préalablement séché et taré. Ce cristalliseur est placé dans un grand pèse-filtre qui contient le soufre. Le pèse-filtre est abandonné à l'étuve.

L'oxyde d'argent fixe au fur et à mesure les vapeurs de soufre et on observe les mêmes changements de teinte que lors de la réaction dans le tétrachlorure de carbone.

Nous avons obtenu :

à $65^\circ\text{--}70^\circ$ 3,01 0/0 du composé d'addition après 38 jours, à $78^\circ\text{--}80^\circ$ 98,12 0/0 du composé d'addition après 96 jours.

Partis de 1,3485 g Ag_2O , nous avons pesé 1,5310 du composé d'addition. Cela conduit à la formule Ag_2OS pour ce dernier à moins de 2 0/00

$$\left(\frac{\text{Ag}_2\text{OS}}{\text{Ag}_2\text{O}} = 1,138; \text{ici } \frac{1,5310}{1,3485} = 1,135 \right).$$

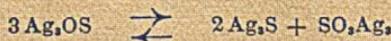
Dans CCl_4 , le soufre dissous s'est fixé sur 2,548 g Ag_2O en suspension et constamment agité, pour donner après plusieurs semaines 2,8897 du composé d'addition : $\frac{2,8897}{2,548} = 1,130$.

Soumis à l'analyse, les résultats sont les suivants :

S = 11,63, dosé à l'état de SO_2 après oxydation par ClO_2H , NO_2H et I_2O_5 . Ag = 81,57, dosé à l'état de AgCl . O = 6,21; le corps est réduit par CO et CO_2 absorbé par la potasse et pesé.

Propriétés de Ag_2OS . Corps gris acier, solide de densité égale à 6,08 (Ag_2O : 7,143 à 7,250; Ag_2S : 7,16 à 7,385) (2), insoluble dans l'eau.

Il se dissocie sous l'action de la chaleur en sulfure et sulfite d'argent d'après l'équation :



D'après l'étude quantitative faite, cette dissociation a lieu entre 300° et 305° . L'hydrogène est sans action jusqu'à 170° tandis qu'à 100° Ag_2O est entièrement réduit (3). L'oxyde de carbone le réduit quantitativement en Ag_2S .



d'où possibilité du dosage de l'oxygène dans cette substance.

Le composé nouveau se différencie de Ag_2O et de Ag_2S par son spectre de rayons X et par son volume moléculaire :

$$\begin{aligned} \text{Ag}_2\text{O} \text{ volume moléculaire} &= 32,2 \\ \text{Ag}_2\text{S} \text{ volume moléculaire} &= 34,1 \\ \text{Ag}_2\text{OS} \text{ volume moléculaire} &= 43,4 \end{aligned}$$

D'autres essais sont en cours sur d'autres oxydes basiques.

(1) M. LEMARCHANDS et M^{lle} D. SAUNIER *Bull. Soc. Chim.*, 1935, 1709. — M. LEMARCHANDS et P. PIERRON, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 1773. — (2) KENNGOTT, *Pogg. Ann.*, 1855, 35, 462. — DAUBER, *Sitz. Akad. Wien* (2), 1860, 39, 685. — (3) WOHLER, *Liebigs. Ann.*, 1839, 30, 4.

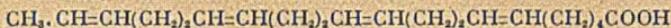
N° 118. — Sur les acides gras polyéthyléniques de l'huile de foie de « Carcharodon carcharias » III. — Séparation et constitution de l'acide arachidonique $C_{22}H_{40}O_2$; par Pierre BAUDART (22.5.42).

1° Au cours de la séparation de l'acide clupanodonique, les acides gras fortement insaturés de 4 kg d'acides insolubles d'huile de foie de « Carcharodon carcharias » ont été séparés, puis fractionnés par distillation. Dans le cas présent, certaines de ces fractions ont été traitées à leur tour par précipitations fractionnées de savons de sodium dans l'acétone et rectifications sous pression réduite, jusqu'à obtention d'un échantillon presque pur d'arachidonate de méthyle;

2° Une portion de cet arachidonate de méthyle a été oxydée par le permanganate de potassium en milieu acétonique, donnant comme produits d'oxydation, des acides acétique, succinique, adipique, ce dernier issu du groupement carboxylé;

3° Une deuxième portion de l'arachidonate de méthyle a été ozonisée, donnant principalement les produits suivants: acides acétique, succinique, adipique, acétaldéhyde.

En conséquence, la formule de l'acide arachidonique est celle de l'acide $\Delta 6: 7, 10: 11, 14: 15, 18: 19$ eicosatétrénoïque

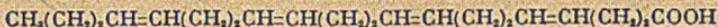


L'acide arachidonique paraît être, avec l'acide clupanodonique précédemment étudié, l'un des constituants à forte insaturation les plus répandus dans les huiles d'animaux marins. Cependant, cet acide est moins connu et n'a pas été l'objet de recherches aussi nombreuses que l'acide clupanodonique. Il nous a donc paru intéressant de donner une très brève revue des connaissances sur la question.

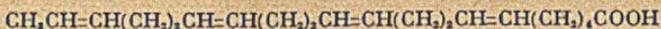
La présence de l'acide $C_{22}H_{40}O_2$ a souvent été signalée dans les huiles d'animaux terrestres. Hartley (1) l'a trouvé dans les graisses de foie de porc et de bœuf; c'est cet acide que Lewkowitch (2) a dénommé « arachidonique ». Depuis, son existence dans les substances grasses provenant de mammifères terrestres a été signalée par de nombreux auteurs; notamment, Snider et Bloor (3) l'ont trouvé dans le beurre, Bosworth et Brown (4) dans les lécithines de foie de bœuf.

Mais, c'est incontestablement dans les huiles d'animaux marins que l'acide $C_{22}H_{40}O_2$ a été le plus souvent reconnu: Bull (5) l'a trouvé dans l'huile de harengs, Brown et Beal (6) dans les huiles de foie de morue, de menhaden, de harengs, de saumon, de sardines. Depuis cette époque, les chimistes japonais ont signalé sa présence dans presque toutes les variétés d'huiles d'animaux marins qu'ils ont étudiées. Nous avons trouvé que l'huile de foie de « Carcharodon carcharias » en contenait 1,4 0/0.

Si la présence de l'acide arachidonique a souvent été reconnue, l'étude de sa constitution chimique ne semble pas avoir été entreprise souvent, en raison, sans doute, de la difficulté qu'il y a de le préparer à un état de pureté suffisante. Cependant, Toyama et Tsuchiya (7) l'ont obtenu presque pur à partir de l'huile de sardines du Japon, par des précipitations fractionnées de savons de sodium dans l'acétone et des distillations fractionnées. Sa constitution a été étudiée par ozonisation de l'ester amylique. Ces auteurs ont ainsi proposé la formule:



Dans le présent travail, nous avons repris la question en séparant et étudiant un acide $C_{22}H_{40}O_2$ dans l'huile de foie de « carcharodon carcharias ». La méthode de séparation est basée sur des distillations fractionnées, alternées avec des précipitations de savons de sodium dans l'acétone, ainsi que nous l'avions déjà fait pour la séparation de l'acide clupanodonique; nous avons accordé aux distillations une plus large part que Toyama et Tsuchiya. Un assemblage judicieux des deux procédés de séparation ci-dessus, permet en effet de réduire dans des proportions énormes les traitements à faire subir au produit; ce qui augmente beaucoup le rendement, sans pour cela diminuer la pureté du produit final. Nous avons étudié la constitution chimique par deux méthodes: oxydation permanganique de l'arachidonate de méthyle et ozonisation de l'arachidonate d'amyle. Les résultats fournis par les deux méthodes ont été absolument concordants, et nous ont amenés à la formule d'un acide $\Delta 6: 7, 10: 11, 14: 15, 18: 19$ eicosatétrénoïque.



Nous n'avons pu retrouver la formule de Toyama et Tsuchiya. Il est tout à fait vraisemblable d'ailleurs, que l'on se trouve en présence d'un autre acide eicosatétrénoïque, ce dernier pouvant avoir une constitution différente suivant les variétés d'huile. L'acide que nous avons étudié donne une quantité beaucoup plus grande de bromures insolubles dans l'éther que l'acide de Toyama et Tsuchiya: 128 0/0 au lieu de 103 0/0.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

A. — Séparation de l'arachidonate de méthyle.

Pour effectuer la séparation de l'acide clupanodonique (1), 4 k d'acides gras insolubles ont été débarrassés de la majeure partie de leurs acides concrets par cristallisation dans le méthanol froid. Les acides fluides obtenus ont été traités par précipitation des savons de sodium dans l'acétone, afin d'isoler les acides à forte insaturation. Ces derniers, transformés en esters méthyliques et distillés ont fourni 5 fractions. Les fractions 3 et 4 traitées à nouveau par précipitation des savons de sodium dans l'acétone avaient donné pour les savons insolubles 52 g d'acides (indice de neutralisation 178,2, indice d'iode 315). Pour le présent travail, cette dernière fraction a été utilisée ainsi que la fraction 2 issue de la distillation des esters méthyliques (43 g, indice de saponification 178,5 indice d'iode 233). Après transformation de la partie acide en esters méthyliques, les deux fractions ont été jointes et soumises à une rectification sous 0,6-0,8 mm Hg.

1 ^o fraction	< 192°.....	11 g	indice de sapon.....	179,0	indice d'iode.....	202
2 ^o —	192-195°.....	51 g	— 174,5	— 290
3 ^o —	> 195°.....	9 g	— 163,0	— 300

La 2^o fraction a été saponifiée et les acides gras neutralisés par une solution 3 x N de soude dans l'alcool à 50 0/0. 200 cm³ d'acétone ont été ajoutés, donnant un précipité de savons qui a été séparé par filtration. Le filtrat additionné de 2.000 cm³ d'acétone et fortement refroidi a donné un second précipité ainsi qu'une solution. Les acides ont été libérés dans chaque cas.

Acide gras du 1 ^o précipité.....	10 g	ind. de neutr.....	184,8	ind. d'iode.....	202
— 2 ^o —	32 g	— 183,5	— 322
— de la solution.....	6 g	— 173,5	— 336

Les acides du 2^o précipité ont été transformés en esters méthyliques et fractionnés par distillation sous 0,6-0,8 mm.

1 ^o fraction	< 194°.....	2,5 g	indice de sapon.....	180,5	indice d'iode.....	291
2 ^o —	194-196°.....	24 g	— 176,0	— 313
3 ^o —	> 196°.....	2 g	— 174,0	— 317

Les acides gras libérés de la 2^o fraction ont été neutralisés par une solution 2 x N de soude dans l'alcool à 50 0/0; 200 cm³ d'acétone ont été ajoutés, donnant un précipité et une solution :

Acides du précipité.....	2 g	indice de neutr.....	185	indice d'iode.....	298
— de la solution.....	18 g	— 144	— 329

Les acides de la solution, transformés en esters méthyliques et fractionnés sous 0,6-0,8 mm de Hh ont donné :

1 ^o fraction	< 194°.....	0,8 g	indice de sapon.....	176,8	indice d'iode.....	311
2 ^o —	194-196°.....	14,5 g	— 176,2	— 316
3 ^o —	> 196°.....	1 g	— 175,5	— 317

La 2^o fraction est constituée par de l'arachidonate de méthyle à peu près pur (valeurs théoriques : IS = 176,0 IJ = 320). Les autres caractéristiques de cette fraction sont les suivantes :

$$d_4^{20} = 0,9168 \quad n_D^{20} = 1,4875$$

réfraction moléculaire 99,7 (calculée pour C₂₂H₄₀O₂ (=), : 98,85).

Indice d'iode (Rosenmund-Kuhnhen) 308. Indice d'iode rhodanomérique : 161. Acides gras bromés insolubles dans l'éther : 128 0/0. Teneur en brome 67,7 0/0 (calculée pour C₂₂H₃₃O₂ Br₂ : 67,8 0/0).

B. — Oxydation permanganique de l'arachidonate de méthyle.

7 g d'arachidonate de méthyle ont été dissous dans 100 cm³ d'acétone, puis traités de la manière suivante par 85 g au total de permanganate de potassium finement pulvérisé : 20 g de permanganate ont été ajoutés pendant une heure et par petites portions à la solution acétonique froide constamment agitée et dont la température ne dépassait pas 40°. Ensuite, le ballon a été surmonté d'un réfrigérant à reflux, et la solution maintenue à une douce ébullition; 30 g de permanganate ont été ajoutés dans le cours de 5 heures, puis l'ébullition maintenue 5 heures. Le ballon a été abandonné 12 heures à la température ordinaire, puis l'ébullition a été reprise, le permanganate restant ajouté en 5 heures et l'ébullition maintenue

5 heures encore. L'acétone a été chassée par distillation, le résidu repris par 250 cm³ d'eau et traité par un courant de gaz sulfureux jusqu'à disparition totale des oxydes de manganèse. La solution ainsi obtenue et les produits huileux surnageants ont été extraits avec 500 cm³ d'éther, et la solution aqueuse, alcalinisée jusqu'à commencement de précipitation des hydrates de manganèse, filtrée et évaporée à sec. Le résidu, finement pulvérisé a été acidifié et extrait une dizaine de fois, avec chaque fois 100 cm³ d'éther environ. Cette solution étherée a été jointe à la précédente, séchée sur sulfate de soude anhydre, et l'éther chassé par distillation à travers un tube de Vigreux jusqu'à obtention d'un résidu de 15 cm³ environ. Ce dernier a été introduit dans un petit ballon à distiller chauffé au bain d'huile, dont la température a été portée lentement jusqu'à 150°. Le distillat (A) ainsi obtenu (5 cm³ environ) avait une réaction fortement acide.

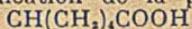
Le résidu de la distillation extrait à froid par 300 cm³ d'éther de pétrole léger a donné une fraction (B) insoluble (5,6 g) constituée par un liquide brun et un produit cristallin. L'éther de pétrole de la solution chassé par distillation a abandonné un résidu qui a été saponifié par une solution alcoolique de potasse, puis après évaporation à sec au bain marie, acidifié et extrait à l'éther. L'éther de cette dernière solution chassé par distillation, a laissé un résidu qui a été extrait avec 200 cm³ d'éther de pétrole léger froid. Ont ainsi été obtenus: une fraction insoluble (C) (2,5 g) et une fraction soluble (D) (1,4 g).

1° *Substances volatiles* (A). — Cette fraction qui paraît souillée par une grande quantité d'éther, a été additionnée d'alcool, puis neutralisée par une liqueur N/2 de soude (versé 11, 2 cm³). Cette solution a été divisée en 2 parties égales, évaporées à sec toutes deux: l'une reprise par un peu d'eau et un léger excès de nitrate

d'argent a donné un sel insoluble séparé par filtration (trouvé: Ag 64,7 0/0, calculé pour C₂H₃O₂Ag: 64,6 0/0). L'autre portion, reprise par un peu d'alcool à 70 0/0 a été portée une heure à l'ébullition avec une quantité équimoléculaire de bromure de *p*-bromophénacyle. Les cristaux obtenus, recristallisés dans l'alcool à 70 0/0 fondaient à 83-84 0/0 sans abaissement du point de fusion par mélange avec un échantillon pur d'acétate de *p*-bromophénacyle. On se trouve donc en présence d'acide acétique, celui-ci indiquant le groupement CH₃CH = (ou = CHCH₂CH =).

2° *Substances insolubles dans l'éther de pétrole* (B). — La partie huileuse de cette fraction, constituée vraisemblablement par des produits incomplètement oxydés, a été éliminée par essorage. Les cristaux obtenus, après recristallisations dans l'acétate d'éthyle avaient un indice de neutralisation de 946 et fondaient à 180°-181° (acide succinique: IN = 950, PF = 182°-183). D'après l'importance de cette fraction, on peut admettre la présence de 2 et même 3 groupements =CH(CH₂)₂CH =

3° *Substances insolubles dans l'éther de pétrole* (C). — Cette fraction, ainsi qu'il apparaît dans le cours des opérations précédentes est constituée par le produit d'oxydation du groupement terminal carboxylé. Elle était constituée par un produit solide qui après recristallisation dans l'acétate d'éthyle a fourni des cristaux d'indice de neutralisation 771 et fondant à 150°-151° (acide adipique IN = 768 PF: 152°-153°). On a donc ici l'indication de la présence du groupement:

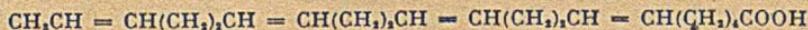


4° *Substances solubles dans l'éther de pétrole* (D). — Ces produits ont été introduits dans un petit ballon à distiller. La température du bain d'huile ayant été portée jusqu'à 200°, quelques gouttes ont tout d'abord passé à la distillation, puis le produit restant tendait à se décomposer. Le distillat a nécessité pour sa neutralisation 1,8 cm³ de soude N/2. La solution hydroalcoolique du sel ainsi obtenu,

traité par une quantité équimoléculaire de bromure de *p*-bromophénacyle a fourni des cristaux fondant à 83°-84°, seuls ou mélangés à de l'acétate de *p*-bromophénacyle pur.

5° *Produits incomplètement oxydés*. — Les produits huileux issus de (B) après essorage et le résidu de distillation de (D) ont été joints et oxydés par le permanganate en solution aqueuse, alcaline et chaude. Les produits acides ainsi obtenus ont été divisés en fractions soluble et insoluble dans l'éther de pétrole. La première contenait un peu d'acide acétique caractérisé par son ester *p*-bromophénacylé. La seconde, recristallisée dans l'acétate d'éthyle a fourni des cristaux identifiables avec l'acide succinique.

Ainsi, les produits d'oxydation précédemment trouvés permettent de donner à l'acide arachidonique la formule:



C. — Ozonisation de l'arachidonate d'amyle.

5 g d'arachidonate de méthyle ont été saponifiés, les acides gras extraits à l'éther et la solution étherée portée à l'ébullition pendant plusieurs heures avec

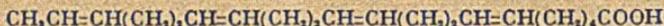
10 cm³ environ d'alcool amylique contenant 2 à 3 0/0 d'acide chlorhydrique. L'ester amylique obtenu (5,3 g) a été introduit dans un ballon à distiller de 150 cm³ avec 50 cm³ de chloroforme sec; le ballon étant refroidi par de la glace, son contenu a été traité par un courant d'oxygène ozonisé jusqu'à saturation en ozone. Le chloroforme a été chassé par distillation dans le vide à une température inférieure à 30°; l'ozonide ainsi obtenu (9,5 g environ), constitué par un liquide jaune très visqueux a été additionné de 50 cm³ d'eau et le tout chauffé au bain-marie bouillant, pendant qu'un courant lent d'hydrogène traversait le contenu du ballon. La tubulure latérale était en relation avec trois flacons disposés en série, destinés à recevoir les produits d'oxydation volatils entraînés par le courant d'hydrogène. Le premier flacon contenait 50 cm³ d'eau et était refroidi par de la glace, les deux suivants contenaient chacun 100 cm³ d'une solution de baryte $\frac{N}{3}$ environ. La décomposition de l'ozonide a ainsi été poursuivie pendant 1/2 heure environ, et les produits d'oxydation divisés en 3 parties: produits volatils (A) contenus dans les 3 flacons absorbateurs, solution aqueuse (B) restant dans le ballon à distiller, produit huileux (C) se trouvant sous la solution (B).

1° *Substances volatiles* (A). — La solution aqueuse du premier flacon absorbateur colorait en rose le réactif de Schiff et avait une réaction fortement acide. Cette solution a été exactement neutralisée par une liqueur de soude $\frac{N}{2}$ (3,4 cm³), puis distillée à moitié, le distillat étant reçu dans un flacon refroidi par de la glace. Le reste de la solution a été évaporé à sec et le résidu traité en solution hydroalcoolique par une quantité équimoléculaire de bromure de *p*-bromophénacyle. L'ester obtenu recristallisé dans l'alcool fondait à 84°-85° seul ou mélangé avec de l'acétate de *p*-bromophénacyle pur. Le distillat additionné de *p*-nitrophénylhydrazine dans l'acide chlorhydrique a donné un précipité dont les cristaux après recristallisation, dans l'alcool à 50 0/0 fondaient à 124°-125° sans abaissement du point de fusion par mélange avec un échantillon pur de *p*-nitrophénylhydrazone de l'acétaldéhyde. On est donc en présence d'acide acétique et d'acétaldéhyde, provenant du groupement CH₃CH =. Le premier flacon d'eau de baryte contenait un précipité de carbonate de baryum (0,35 g); si l'on avait affaire à un groupement =CHCH₂CH=, le poids de carbonate de baryte devrait être compris entre 2 et 3 g. Il semble donc bien que l'on se trouve en présence, soit d'une faible quantité d'un acide gras étranger possédant le groupement =CHCH₂CH=, soit d'une décomposition anormale des produits d'oxydation.

2° *Solution aqueuse* (B). — Cette solution possédait une réaction fortement acide et colorait en rose le réactif de Schiff. Elle a été oxydée par le permanganate en milieu alcalin; la solution débarassée des oxydes de manganèse, évaporée à sec a donné un résidu qui a été acidifié et extrait à l'éther. Ce dernier, chassé par distillation a abandonné un produit solide (3,8 g) qui recristallisé dans l'acétate d'éthyle fondait à 181°-182° et avait un indice de neutralisation de 946 (acide succinique P.F. = 182°-183° IN = 950).

3° *Substances huileuses* (C). — Leur poids était de 2,5 g. Elles ont été lavées plusieurs fois à l'eau tiède, puis oxydées par le permanganate en milieu alcalin; le produit acide provenant de cette opération a été saponifié, et l'acide libéré extrait à l'éther puis débarrassé de ce solvant. Recristallisé dans l'acétate d'éthyle, il fondait à 150°-151° et avait un indice de neutralisation de 772, identifiable avec l'acide adipique.

On se trouve donc en présence de produits d'oxydation analogues à ceux fournis par l'oxydation permanganique de l'arachidonate de méthyle, ce qui confirme la formule:



(1) HARTLEY, *J. Physiol.*, 1909, 38, 353. — (2) LEWKOWITCH, *Chemical Technology and Analysis of Oils, Fats and Waxes*, 6th Edition, Vol. 1, p. 215. — (3) SNIDER et BLOOR, *J. Biol. Chem.*, 1933, 99, 555. — (4) BOSWORTH et BROWN, *J. Biol. Chem.*, 1933, 103, 115. — (5) BULL, *J. Soc. Chem. Ind.*, 1900, 19, 73. — (6) BROWN et BEAL, *J. Am. Chem. Soc.*, 1923, 45, 1289. — (7) TOYAMA et TSUCHIYA, *Bull. of the Chem. Soc. Japan*, 1935, 10, 241, 296.

N° 119. — Sur les acides gras polyéthyléniques de l'huile de foie de « *Carcharodon carcharias* ». IV. — Séparation et constitution des acides eicosadiénoïques C₂₂H₄₀O₂ et C₂₄; par Pierre BAUDART (22.5.42).

1° Au cours de la séparation de l'acide clupanodonique, les acides fluides de 4 kg d'acides insolubles d'huile de foie de « *carcharodon carcharias* » ont été scindés en 2 portions, fortement insaturée et moyennement insaturée. Cette dernière a été reprise, fractionnée par distillation. Certaines des fractions ainsi obtenues ont été traitées par des précipitations de savons de plomb dans l'alcool, de savons de sodium dans l'acétone ou des distillations

jusqu'à ce que des fractions presque pures d'eicosadiénoate et de docosadiénoate de méthyle aient été obtenues.

2°-3° Deux portions d'eicosadiénoate de méthyle ont été oxydées, l'une par le permanganate dans l'acétone, l'autre par ozonisation. Les produits obtenus étaient: des acides acétique, caproïque, undécane-dicarboxylique ou les aldéhydes correspondants, et de l'anhydride carbonique. Cet acide est donc l'acide Δ 11: 12 14: 15 eicosadiénoïque:



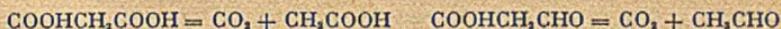
4°-5° Deux portions de docosadiénoate de méthyle ont été oxydées de la même manière, donnant des acides ou aldéhydes: acétique, caprylique, undécane-dicarboxylique et de l'anhydride carbonique. Ce qui permet de donner à l'acide docosadiénoïque la forme Δ 11: 12 14: 15.



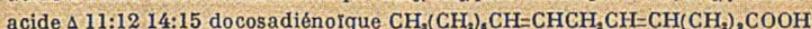
Nous avons signalé dans un précédent travail que les acides eicosadiénoïque et docosadiénoïque entraînent respectivement pour 2,9 et 1,2 0/0 dans les acides gras insolubles de l'huile de foie de « carcharodon carcharias ». Jusqu'à présent, ces acides ne paraissent pas avoir été étudiés ni même entrevus dans aucune espèce d'huile végétale ou animale. Ceci provient sans doute en grande partie du fait que ces acides ne donnent pas de bromures insolubles, même dans l'éther de pétrole.

Nous les avons isolés par une série de fractionnements basés sur des distillations fractionnées et des précipitations de savons de plomb dans l'alcool ou de savons de sodium dans l'acétone. Afin de déterminer leur constitution, nous avons effectué sur chacun des esters méthyliques isolés, une oxydation par le permanganate dans l'acétone et une ozonisation; dans tous les cas, les résultats se sont montrés en parfait accord.

Avec l'acide eicosadiénoïque, les produits d'oxydation étaient constitués par des acides caproïque, acétique, undécane-dicarboxylique ou leurs aldéhydes correspondants et de l'anhydride carbonique. L'acide acétique ou l'acétaldéhyde, ainsi que l'anhydride carbonique paraissent provenir de l'acide ou du semialdéhyde malonique suivant une des décompositions:



Dans le cas de l'acide docosadiénoïque, des produits identiques ont été mis en évidence, sauf l'acide caproïque remplacé par l'acide caprylique. Ceci nous a permis de proposer les formules suivantes:



En dehors des produits d'oxydation indiqués ci-dessus, nous avons également trouvé des quantités faibles mais appréciables d'acide nonanoïque dans le premier cas et undécanoïque dans le second. Ces acides proviennent sans doute de l'oxydation des acides monoéthyléniques correspondants en C_{10} et C_{12} , qui existeraient comme impuretés dans les fractions étudiées.

Ceci suggère tout de suite une remarque intéressante: l'acide diéthylénique se déduirait de l'acide monoéthylénique à même nombre d'atomes de carbone, par création d'une nouvelle double liaison en position γ - δ par rapport à la première, ce qui est déjà le cas pour l'acide linoléique. Ainsi, l'acide docosadiénoïque dériverait de l'acide Δ 11: 12 docosénoïque ou cétoléique (1); et l'acide eicosadiénoïque dériverait de l'acide Δ 11: 12 eicosénoïque. Mais, dans ce dernier cas, il ne peut s'agir de l'acide gadoléique (2) dont la double liaison se trouve en Δ 9: 10. Il est vrai qu'un acide isomère (gondoïque) a été mis en évidence dans certaines huiles (3), mais on ne connaît pas encore la position de sa double liaison. Peut-être s'agit-il ici de cet acide? Dans ce dernier cas, une nouvelle remarque s'impose: l'acide gadoléique trouvé dans l'huile de sardines du Japon a sa double liaison en Δ 9: 10, l'acide arachidonique (4) de la même huile est de la forme Δ 4: 5 8: 9 12: 13 16: 17 eicosatétrénoïque; en ce qui nous concerne, dans l'huile de foie de « carcharodon carcharias », nous avons trouvé pour l'acide arachidonique la forme Δ 6: 7 10: 11 14: 15 18: 19 et pour l'acide eicosénoïque la forme probable Δ 11: 12. Il y aurait donc un glissement de l'ensemble des doubles liaisons, dans le même sens, et égal pour chaque acide. Ce parallélisme serait nettement en faveur de l'hypothèse suivant laquelle, dans les huiles de poissons, les divers acides gras se déduiraient, les uns des autres par des hydrogénations ou des déshydrogénations partielles, tout au moins dans les chaînes à nombres égaux d'atomes de carbone.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

A. — Séparation des eicosadiénoate et docosadiénoate de méthyle.

Au cours de la préparation de l'acide clupanodonique (1), les acides gras fluides, traités par précipitation des savons de sodium dans l'acétone, ont fourni 350 g

d'acides fortement insaturés et 3 kg d'acides issus des savons insolubles (indice de neutralisation 196, indice d'iode 132). Ces acides ont été distillés jusqu'à une température de 195° sous 0,6-0,8 mm de Hg, fournissant 1840 g de distillat (indice de neutralisation 208, indice d'iode 78,5). Le résidu qui paraissait contenir une forte proportion d'acides oxydés a été dissout dans 3 l d'éther de pétrole léger, et les produits insolubles séparés par décantation. L'éther de pétrole de la solution a été chassé par distillation, et le résidu transformé en esters méthyliques, puis fractionné par distillation sous 0,6-0,8 mm Hg.

1 ^o fraction	< 190°	680 g	indice de sapon	190,6	indice d'iode	112
2 ^o —	190-195°	110 g	—	185,2	—	135
3 ^o —	195-200°	97 g	—	176,7	—	196
4 ^o —	200-205°	64 g	—	165,2	—	275
5 ^o —	> 205°	75 g	—	158,5	—	342

Les fractions 2, 3, 4 et 5 ont été jointes et refractionnées :

Fraction A1	< 190°	53 g	indice de sapon	190,2	indice d'iode	114
— A2	190-193°	65 g	—	182,7	—	148
— A3	193-197°	45 g	—	175,7	—	204
— A4	197-200°	78 g	—	172,0	—	230
— A5	200-204°	55 g	—	164,1	—	297
— A6	> 204°	38 g	—	155,2	—	351

Les fractions A₂, A₃ et A₄ ont été jointes et les acides gras libérés dissous dans 2 l d'alcool à 95 0/0, traités à l'ébullition par 30 g d'acétate de plomb dissout dans 1 d'alcool bouillant. La solution obtenue a été maintenue pendant plusieurs heures entre 0° et 5°. Les acides gras des savons de plomb insolubles et ceux de la solution ont été libérés.

Acides des savons insolubles	16 g	ind. de neutr	185,0	ind. d'iode	42
— du filtrat	152 g	—	178,0	—	213

Les acides gras du filtrat ont été exactement neutralisés par une solution de soude 2 x N dans l'alcool à 50 0/0, puis 1 l d'acétone a été ajouté, le tout porté à l'ébullition puis maintenu plusieurs heures à la température ordinaire. Les savons insolubles séparés par filtration, une première solution a été obtenue. Le précipité a été traité par 1 l d'acétone bouillante contenant 10 0/0 d'alcool à 50°. Après refroidissement et filtration, une deuxième solution de savons solubles a été obtenue. Le précipité, traité à nouveau de la même manière, a ainsi donné une troisième solution et un précipité final.

Acides de la première solution	58 g	indice d'iode	257
— deuxième	12 g	—	203
— troisième	7 g	—	197
— du précipité	73 g	—	172
		indice de neutr	186,5

Les acides gras du précipité ont été transformés en esters méthyliques et fractionnés par distillation sous 0,6-0,8 mm Hg.

Fraction B1	< 192°	8 g	indice de sapon	184,0	indice d'iode	128
— B2	192-196°	38 g	—	174,5	—	163
— B3	> 196°	23 g	—	169,2	—	170

La fraction B₂ a été saponifiée et les acides gras dissous dans 800 cm³ d'alcool, traités à l'ébullition par 5 g d'acétate de plomb dissous dans 100 cm³ d'alcool. Après refroidissement à 0°, filtration et libération des acides gras, ont été obtenus :

Acides du précipité	3 g	indice de neutr	181	indice d'iode	75
— de la solution	30 g	—	181	—	172

Les acides de la solution ont été neutralisés par une liqueur 2 x N de soude dans l'alcool à 50 0/0 et traités par 300 cm³ d'acétone à l'ébullition. Après refroidissement et filtration, ont été obtenus :

Acides des savons solubles	6 g	indice de neutr	177	indice d'iode	181
—	20 g	—	182	—	167

Les acides des savons insolubles, après transformation en esters méthyliques, ont été distillés sous 0,6-0,8 mm Hg donnant :

1 ^o fraction	< 195°	3 g	indice de sapon	174,5	indice d'iode	155
2 ^o —	195-197°	12 g	—	174,0	—	159
3 ^o —	197-200°	2,5 g	—	171,5	—	165

La 2^o fraction paraît constituée par de l'eicosadiénoate de méthyle à peu près pur (valeurs théoriques IS = 173,7, IS = 157,7).

Les autres caractéristiques de cette fraction sont les suivantes :

$d_4^{20} = 0,8881$	$n_D^{20} = 1,4646$	Rm. = 100,3 (calculée pour $C_{21}H_{42}O_2(=)$: 99,8)
Indice d'iode rhodanométrique : 82		

Par bromuration de l'acide eicosadiénoïque en solution dans l'éther de pétrole, 4 0/0 environ de bromures insolubles, noircissant vers 220° sans fondre et contenant 65 0/0 de brome ont été obtenus. Il s'agit vraisemblablement de traces d'acides fortement insaturés existant à l'état d'impuretés. La solution éthérée filtrée, débarrassée de l'excès de brome par l'hyposulfite de soude, et de l'éther de pétrole par distillation, a abandonné un mélange de produits liquides et cristallins, totalement liquides vers 40° (teneur en Br : 43,2 0/0, calculée pour $C_{20}H_{40}O_2Br_2$: 50,9 0/0).

Les fractions A₂ et A₃ ont été saponifiées, les acides obtenus, dissous dans 1 l d'alcool à 95 0/0 et traités à l'ébullition par 15 g d'acétate de plomb dans 1 l d'alcool. La solution abandonnée entre 0° et 5° et filtrée a fourni des savons de plomb insolubles et une solution :

Acides du précipité.....	5 g	indice de neutr.....	177	indice d'iode.....	70
— de la solution.....	80 g	—	162	—	333

Les acides de la solution ont été neutralisés par une liqueur de soude 2 × N dans l'alcool à 50 0/0, puis 600 cm³ d'acétone ont été ajoutés. Le précipité a été traité par 500 cm³ d'acétone à 10 0/0 d'alcool à 50°, 2 fois successivement comme dans le cas de la séparation de l'acide eicosadiénoïque. 3 solutions et un précipité final ont encore été obtenus :

Acides de la 1 ^{re} solution.....	32 g	indice d'iode.....	350		
— 2 ^o —	8 g	—	225		
— 3 ^o —	4 g	—	201		
— du précipité.....	31 g	—	177	ind. de neutr...	170,2

Les acides du précipité transformés en esters méthyliques joints à la fraction B₂ et fractionnés par distillation ont donné :

1 ^{re} fraction < 199°.....	10 g	indice de sapon.....	170,7	indice d'iode.....	130
2 ^o — 199-204°.....	27 g	—	164,3	—	168
3 ^o — > 204°.....	11 g	—	157,0	—	189

Les acides libérés de la 2^o fraction ont été dissous dans 600 cm³ d'alcool à 95 0/0 et traités par 4 g d'acétate de plomb dans 100 cm³ d'alcool. Après refroidissement, les savons insolubles ont été séparés par filtration.

Acides du précipité.....	2 g	indice de neutr.....	175	indice d'iode.....	80
— de la solution....	20 g	—	168,5	—	178

Les acides de la solution ont été neutralisés par une liqueur de soude 2 × N dans l'alcool à 50 0/0 et traités par 400 cm³ d'acétone à l'ébullition.

Acides des savons insolubles.....	13 g	ind. de neutr.....	169	ind. d'iode.....	163
— de la solution.....	5 g	—	163	—	208

Les acides du précipité transformés en esters méthyliques et distillés ont donné :

1 ^{re} fraction < 200°.....	1 g	indice de sapon.....	163,8	indice d'iode.....	152
2 ^o — 200-203°.....	9 g	—	161,0	—	156
3 ^o — > 203°.....	0,8 g	—	160,2	—	165

La fraction intermédiaire contient une forte proportion de docosadiénoate de méthyle (valeurs théoriques IS = 160, IS = 145).

Les autres caractéristiques sont les suivantes :

$d_4^{20} = 0,8990$	$n_D^{20} = 1,4700$	RM. = 108,5 (calculée pour $C_{22}H_{44}O_2(=)$: 109,0)
Indice d'iode rhodanométrique : 77		

Par bromuration dans l'éther de pétrole de l'acide libéré, 7 0/0 de bromures insolubles ont été obtenus (noircissant à 220° sans fondre, Br 0/0 : 64,3). Comme dans le cas de l'acide eicosadiénoïque on se trouve en présence d'impuretés, l'acide lui-même ne donne pas de bromures insolubles. Les bromures séparés de la solution étaient entièrement liquides vers 40° (teneur en brome : 44,1 0/0 calculé pour $C_{22}H_{44}DO_2Br_2$: 48,8 0/0).

B. — Oxydation permanganique de l'eicosadiénoate de méthyle.

5 g d'eicosadiénoate de méthyle ont été dissous dans 50 cm³ d'acétone et la solution maintenue à une douce ébullition. 30 g de permanganate de potasse finement pulvérisé ont ensuite été ajoutés par petites portions pendant 5 heures, puis l'ébullition maintenue encore 5 heures. L'acétone a été chassée par distillation, le résidu repris par 100 cm³ d'eau, puis traité par un courant de gaz sulfureux jusqu'à disparition de tous les oxydes de manganèse. La solution et la couche huileuse surnageante ont été extraits avec 500 cm³ d'éther. La solution aqueuse, alcalinisée jusqu'à commencement de précipitation des hydrates de manganèse, puis filtrée a été évaporée à sec; le résidu finement pulvérisé a été extrait après acidification par 1 l au total d'éther et cette solution étherée jointe à la précédente. Après déshydratation sur sulfate de soude, l'éther a été chassé par distillation à travers un tube de Vigreux jusqu'à obtention d'un résidu de 15 cm³ environ. Ce résidu, introduit dans un petit ballon à distiller, a été chauffé jusqu'à 150° par un bain d'huile. Le distillat (A) (5 cm³ environ) avait une réaction fortement acide. Le résidu repris par 300 cm³ d'éther de pétrole léger a donné une solution étherée et une faible quantité d'un résidu brun huileux (0,1 g environ) qui paraissait constitué par des produits incomplètement oxydés. L'éther de pétrole de la solution, chassé par distillation a abandonné un résidu (5 g) qui a été saponifié. La solution de savons, évaporée à sec, acidifiée, a été extraite à l'éther. Après élimination de ce solvant, le résidu obtenu (4,5 g) a été extrait à l'éther de pétrole fournissant ainsi un produit insoluble (B) et une solution (C).

1° *Substances volatiles* (A). — Cette fraction paraît souillée par une assez grande quantité d'éther, elle a été étendue avec de l'alcool et neutralisée par une liqueur de soude $\frac{N}{2}$ (versé: 8,6 cm³), la solution ainsi obtenue a été divisée en 2 parties

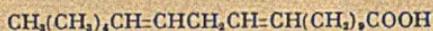
égales, l'une évaporée à sec, reprise par un peu d'eau et un léger excès de nitrate d'argent a fourni un précipité de sel d'argent insoluble (trouvé: Ag = 64,9 0/0. Calculé pour C₂₀H₃₈O₂Ag 64,6 0/0); l'autre, traitée par une quantité équimoléculaire de bromure de *p*-bromophénacyle a donné des cristaux fondant à 83°,5-84° seuls ou mélangés avec de l'acétate de *p*-bromophénacyle. L'acide acétique ainsi mis en évidence indique la présence du groupement = CHCH₂CH =

2° *Substances insolubles dans l'éther de pétrole* (B) (1,7 g). — La suite des opérations précédentes montre que l'on a affaire au diacide issu du groupement carboxylé. Après recristallisation dans l'acétate d'éthyle et l'alcool à 50 0/0, des cristaux fondant à 108°-109°, d'indice de neutralisation 516 ont été obtenus (acide undécadicarboxylique IN = 519 PF = 111°). On a ainsi l'indication de la présence du groupement = CH(CH₂)₉COOH;

3° *Substances solubles dans l'éther de pétrole* (C). — L'éther de pétrole ayant été chassé par distillation, le résidu a été introduit dans un petit ballon à distiller et fractionné sous 20 mm de Hg.

1 ^{re} fraction	< 100°.....	0,09 g	indice de neutr.....	673
2 ^e —	100-150°.....	0,74 g	—	502
3 ^e —	150-200°.....	0,10 g	—	372

La première fraction paraît constituée surtout par de l'acide acétique. La solution hydroalcoolique issue de la 2^e fraction (après détermination de l'indice de neutralisation) a été divisée en 2 parties égales, l'une évaporée à sec, reprise par un peu d'eau et un léger excès de nitrate d'argent a fourni un précipité insoluble qui a été recristallisé dans l'eau bouillante (trouvé Ag: 47,8 0/0 calculé pour C₈H₁₆O₂ Ag: 48,4 0/0); l'autre traitée par une quantité équimoléculaire de bromure de *p*-bromophénacyle a donné des cristaux qui, après plusieurs recristallisations dans l'alcool à 8 0/0 fondaient à 70°-71°, seuls ou mélangés avec un échantillon pur de caproate de *p*-bromophénacyle. L'acide caproïque indique la présence du groupement CH₂(CH₂)₄CH =. La 3^e fraction paraît contenir une forte proportion d'acide nonanoïque (IN = 354). Le sel de baryum a été préparé (trouvé Ba: 33,3 0/0 calculé pour (C₉H₁₇O₂)₂Ba: 33,8 0/0). Cet acide proviendrait de l'oxydation de l'acide eicosénoïque (gondoïque?) existant comme impureté dans l'acide étudié. On peut cependant donner à l'acide eicosadiénoïque la formule:



C. — Ozonisation de l'eicosadiénoate de méthyle.

4 g d'eicosadiénoate de méthyle ont été introduits dans un ballon à distiller de 150 cm³ avec 40 cm³ de chloroforme. Le ballon étant refroidi par de la glace, son contenu a été traité par un courant d'oxygène ozonisé jusqu'à saturation en ozone. Le chloroforme a été chassé par distillation dans le vide (*t* < 30°). L'ozonide résiduel (7 g environ) a été additionné de 40 cm³ d'eau puis maintenu au bain-

marie bouillant pendant 1/2 heure, dans un courant lent d'hydrogène; les produits volatils entraînés étant recueillis dans 3 flacons disposés en série, le premier contenant 50 cm³ d'eau glacée et chacun des deux autres, 100 cm³ d'une solution de baryte $\frac{N}{3}$. Les produits d'oxydation ont été divisés de la manière suivante : produits

volatils (A) contenus dans les flacons absorbeurs; produits solubles dans l'eau (B) se trouvant dans la solution aqueuse du ballon à distiller; produits huileux (C) se trouvant au fond du même ballon. Ces derniers ont été agités avec 100 cm³ d'eau tiède et la solution obtenue (BI) jointe à (B).

1° *Substances volatiles* (A). — La solution aqueuse du premier flacon avait une réaction acide et colorait en rose le réactif de Schiff. Elle a été neutralisée par une solution de soude $\frac{N}{2}$ (2,7 cm³) puis distillée, le distillat étant reçu dans un flacon

refroidi par de la glace. Le résidu évaporé à sec, repris par de l'alcool à 70 0/0 et traité par du bromure de *p*-bromophénacyle a donné des cristaux fondant à 83°-84° seuls ou mélangés avec de l'acétate de *p*-bromophénacyle pur. Le distillat, traité par de la *p*-nitrophénylhydrazine en milieu chlorhydrique a donné des cristaux qui recristallisés dans l'alcool à 50 0/0 fondaient à 124°-125° sans variation du point de fusion par mélange avec un échantillon pur de *p*-nitrophénylhydrazone de l'acétaldéhyde. Les deux flacons d'eau de baryte contenaient au total 1,9 g de carbonate de baryum;

2° *Produits solubles dans l'eau* (B) et (BI). — La solution avait une réaction acide et colorait en rose le réactif de Schiff. Elle a été neutralisée et oxydée par le permanganate en milieu alcalin. Les substances acides extraites par les procédés habituels ont été introduites dans un petit ballon à distiller et fractionnées sous 20 mm Hg.

1 ^{re} fraction	< 100°.....	0,23 g	indice de neutr.....	536
2° —	100-150°.....	0,88 g	—	497

La première fraction qui paraît contenir une certaine quantité d'éther a été neutralisée et traitée par une quantité équimoléculaire de bromure de *p*-bromophénacyle, donnant des cristaux identifiables avec l'acétage de *p*-bromophénacyle. La 2^e fraction a été neutralisée; une partie a été transformée en sels d'argent (trouvé Ag : 48,0 0/0 calculé pour C₁₁H₁₁O₂, Ag : 48,4), l'autre en ester *p*-bromophénacyle identifiable avec le caproate de *p*-bromophénacyle.

3° *Produits huileux* (C). — Ces produits étaient constitués par un mélange d'acides et d'aldéhydes. Ils ont été oxydés par le permanganate en milieu alcalin, puis saponifiés. Les acides obtenus finalement, lavés à l'éther de pétrole froid puis recristallisés dans l'acétate d'éthyle et l'alcool à 50 0/0 ont fourni des cristaux fondant à 109°-110° et ayant un indice de neutralisation de 519 (acide undécane-dicarboxylique : IN = 519 F. = 111°).

On a donc confirmation des résultats trouvés par oxydation permanganique.

D. — Oxydation permanganique du docosadiénoate de méthyle.

4 g de docosadiénoate de méthyle ont été dissous dans 50 cm³ d'acétone et oxydés par 25 g de permanganate, exactement comme il a été fait pour l'eicosadiénoate de méthyle. Les produits d'oxydation traités eux aussi d'une manière analogue ont fourni des substances volatiles (A), des produits insolubles (B) et solubles (C) dans l'éther de pétrole.

1° *Produits volatils* (A). — Ils ont été traités comme les produits volatils de l'eicosadiénoate de méthyle, neutralisés par 8,2 cm³ de soude $\frac{N}{2}$. Le sel d'argent préparé contenait 64,8 0/0 d'Ag (calculé pour C₂₂H₄₀O₂, Ag : 64,6 0/0) et l'ester *p*-bromophénacyle fondait à 84°-85°. L'acide acétique ainsi mis en évidence indique la présence du groupement : = CHCH₂CH =

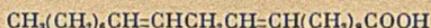
2° *Substances insolubles dans l'éther de pétrole* (B) (1,2 g). — Après recristallisations dans l'acétate d'éthyle et l'alcool à 50 0/0, ces substances ont donné des cristaux fondant à 109°-110° et d'indice de neutralisation 517 (acide undécane-dicarboxylique : IN = 519 P.F. : 111°);

3° *Substances solubles dans l'éther de pétrole* (C) (3,8 g). — Elles ont été introduites dans un petit ballon à distiller et fractionnées sous 20 mm de Hg.

1 ^{re} fraction	< 100°.....	0,1 g	indice de neutr.....	627
2° —	100-150°.....	0,67 g	—	408
3° —	150-200°.....	0,13 g	—	314

La première fraction paraît contenir de l'acide acétique et un peu d'éther de pétrole (caractérisé par l'ester *p*-bromophénacyle). La 2^e fraction a été neutralisée, le sel de baryum a été préparé et recristallisé dans l'alcool à 50 0/0 (trouvé : Ba

31,9 0/0 calculé pour $(C_{11}H_{21}O_2)_2$, Ba : 32,4 0/0). L'ester *p*-bromophénacétylé a été également préparé et après plusieurs recristallisations dans l'alcool, fondait à 65°-66° seul ou mélangé avec un échantillon pur de caprylate de *p*-bromophénacétylé. Le sel de baryum de la 3^e fraction a été préparé et recristallisé (trouvé Ba = 26,5 0/0, calculé pour $(C_{11}H_{21}O_2)_2$, Ba : 27,15 0/0). L'acide undécanoïque ainsi mis en évidence provient de l'oxydation de l'acide docosénoïque (cétoléique) existant comme impureté dans la fraction étudiée. On eut donc donner à l'acide docosadiénoïque, la formule :



E. — Ozonisation du docosadiénoate de méthyle.

3 g de docosadiénoate de méthyle ont été ozonisés de la même manière que l'eicosadiénoate précédemment étudié. Les produits issus de la décomposition de l'ozonide ont fourni des substances volatiles (A). Les produits huileux et aqueux restant dans le ballon à réaction ont été extraits ensemble à l'éther; ce dernier chassé par distillation, a laissé un résidu (B) (substances non volatiles).

1^o *Substances volatiles* (A). — Elles ont été traitées comme les mêmes substances de l'eicosadiénoate de méthyle, donnant de l'acide acétique (caractérisé par l'ester *p*-bromophénacétylé) et de l'acétaldéhyde (caractérisé par la *p*-nitrophénylhydrazine);

2^o *Substances fixes* (B). — Elles contiennent un mélange d'acides et d'aldéhydes. Elles ont été oxydées par le permanganate en milieu alcalin, puis saponifiées. Les acides extraits ensuite étaient en partie insolubles dans l'éther de pétrole (1,1 g) et en partie solubles (2,3 g). La fraction insoluble dans l'éther de pétrole a été recristallisée dans l'acétate d'éthyle et l'alcool à 50 0/0, donnant un produit fondant à 108°-109° et d'indice de neutralisation 516, identifiable avec l'acide undécanedicarboxylique. La portion soluble a été fractionnée par distillation sous 20 mm Hg.

1 ^o fraction	< 100°.....	0,08 g	indice de neutr.....	701
2 ^o —	100-150°.....	0,73 g	—	410
3 ^o —	150-200°.....	0,12 g	—	307

La première fraction contenait principalement de l'acide acétique caractérisé par son ester *p*-bromophénacétylé. La 2^e fraction contenait de l'acide caprylique caractérisé par son sel de baryum (trouvé Ba : 32,6 0/0 calculé pour $(C_8H_{17}O_2)_2$, Ba : 32,4 0/0) et son ester *p*-bromophénacétylé. La 3^e fraction paraissait contenir de l'acide indécanoïque caractérisé par son sel de baryum (trouvé Ba : 26,4 0/0 calculé pour $(C_{11}H_{21}O_2)_2$, Ba : 27,15 0/0).

Les résultats de l'ozonisation confirment encore ceux de l'oxydation permanganique.

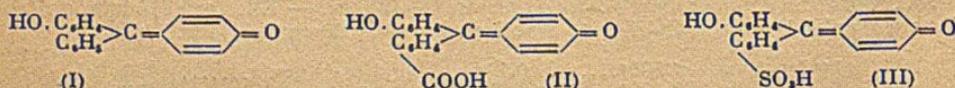
(1) TOYAMA, *J. Soc. Chem. Ind. Jap.*, 1927, 30, 597. — (2) TOYAMA et TSUCHIYA, *J. Soc. Chem. Ind. Jap.*, 1934, 67, 14, 17. — (3) TOYAMA et ISHIKAWA, *J. Soc. Chem. Ind. Jap.*, 1934, 67, 536. — (4) Toyama et Tsuchiya, *Bull. of the Chem. Soc. Jap.*, 1935, 10, 296.

N^o 120. — Structure des colorants hydroxylés du triphénylméthane d'après leurs spectres d'absorption. III. Étude spectrale des formes desmotropes des benzaurines; par M^{me} P. RAMART-LUCAS (7.3.42).

INTRODUCTION.

Après avoir donné un rapide aperçu des hypothèses émises concernant la structure des colorants hydroxylés du triphénylméthane et souligné l'importance que présente, pour l'étude de cette structure, la détermination des spectres d'absorption, j'ai montré, dans un premier chapitre, qu'aucune des hypothèses émises ne peut être considérée comme générale, et que la plupart d'entre elles sont à écarter (1).

Ces recherches avaient été entreprises afin de soumettre au contrôle expérimental l'hypothèse selon laquelle les trois séries de substances (I), (II), (III), ayant sensiblement la même structure doivent avoir des spectres d'absorption identiques (compte tenu de la présence des substituants sur les noyaux aromatiques) et les



mêmes possibilités de métamorphoses. Cette hypothèse s'est trouvée entièrement vérifiée.

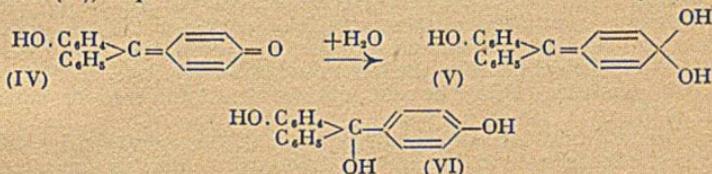
Je décrirai seulement ici ce qui concerne l'étude spectrale des formes desmotropes des corps de la série (I).

Bien que la benzaurine ait donné lieu à d'assez nombreuses recherches, sa constitution n'est pas encore nettement établie. Cela tient pour une part au fait que, à l'état solide et en solution, elle est colorée dans le visible alors qu'elle possède, si elle n'est pas préalablement chauffée, la composition du *p,p'*-dihydroxytriphenylcarbinol, corps qui devrait être incolore.

Cette substance fut obtenue pour la première fois par Dobner (2) (en traitant le phénylchloroforme par le phénol), sous la forme d'une laque brillante et dure. Les premières analyses donnèrent des nombres qui correspondaient à la forme anhydre. Par la suite (3), il reprit cette étude et obtint cette fois des résultats qui le conduisirent à considérer la benzaurine comme un carbinol.

Beaucoup plus tard, R. Meyer et O. Fischer (4) (5) constatèrent que les spectres d'absorption de la fuchsone et de la benzaurine sont tout à fait semblables. Ils expliquèrent la coloration de la benzaurine en admettant que, à l'état solide, elle est essentiellement constituée par la forme carbinol contenant en solution solide une petite quantité de forme quinonique colorée.

Enfin, citons encore les recherches de Orndorff et de ses collaborateurs (6) qui ont mesuré l'absorption de la benzaurine en solution alcoolique fraîche, et après un certain temps de contact, en milieu acide et enfin en présence d'alcalis (mesures quantitatives). Les résultats obtenus par ces auteurs les conduisirent à penser que la benzaurine présente le même phénomène d'isomérisation que celui attribué par Gomberg et Anderson (7) au *p*-hydroxytriphenylcarbinol. Ils admettent que, en solution alcoolique, la benzaurine se trouve sous les deux formes : hydroxyquinone colorée et carbinol incolore. La transformation s'effectuerait de la façon suivante : la benzaurine (IV), dissoute dans de l'alcool, fixe H₂O en donnant l'hydroxyquinone (V), laquelle s'isomérisé en fournissant le carbinol (VI) selon :



Ayant par ailleurs observé que si l'on passe d'une solution neutre de benzaurine à des solutions alcalines ou acides, l'absorption change de façon importante, les auteurs pensent que, dans ces solutions, la benzaurine se trouve sous forme de sels dont les spectres sont très différents de celui de la benzaurine libre. *Ils n'envisagent pas que ce composé puisse exister sous plusieurs formes tautomères colorées.*

Aucune des conclusions ainsi émises ne peut être retenue. D'une part, j'ai déjà montré avec Martynoff (8) que l'hypothèse de Gomberg est à écarter en ce qui concerne la structure du *p*-hydroxytriphenylcarbinol coloré, il en est de même dans le cas de la benzaurine. Enfin, d'autre part, j'ai établi, comme on le verra, que la salification de ces substances ne provoque aucune variation d'absorption notable si cette salification n'est pas accompagnée d'un changement de structure.

A ma connaissance pour aucun des corps de la série de la benzaurine l'existence de plusieurs formes colorées desmotropes n'avait pas encore été signalée.

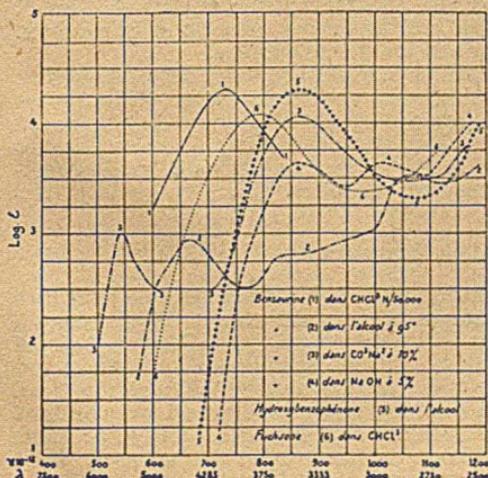


FIG. 1.

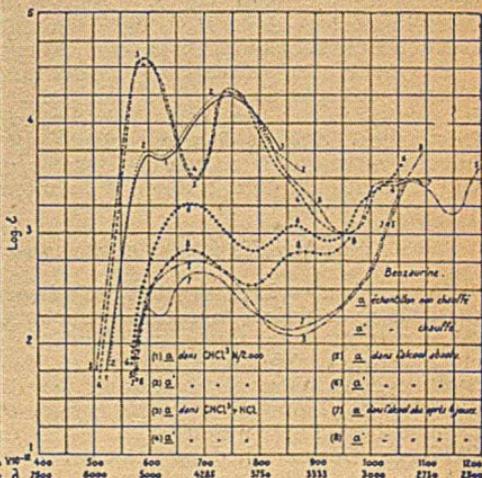


FIG. 2.

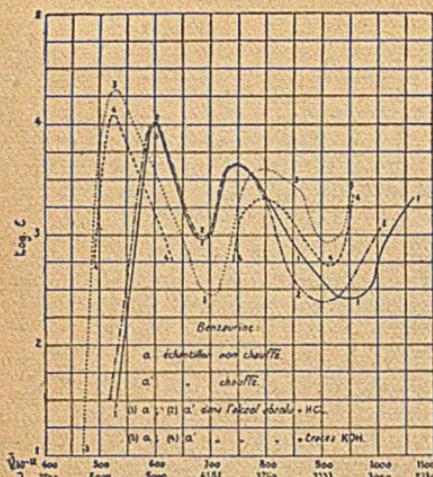


FIG. 3.

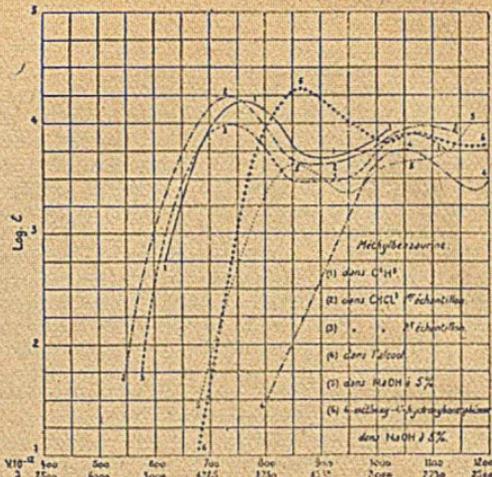


FIG. 4.

Après avoir constaté que les benzaurines peuvent en solution neutre exister sous trois formes isomères (désignées respectivement par A, B, B'), il restait à savoir si ces formes sont également susceptibles d'exister à l'état solide, et par suite, si elles peuvent être considérées comme des desmotropes. A cette fin, j'ai demandé à M^{me} Guilmar de bien vouloir mesurer les spectres de diffusion de ces composés. J'ai constaté qu'ils peuvent effectivement se trouver sous les trois formes A, B, B' (1).

Il est par ailleurs important de signaler que l'analyse spectrale des desmotropes des benzaurines, effectuée dans des milieux très variés, montre que le changement de pH du solvant n'influe pratiquement pas sur le spectre d'absorption d'une forme donnée, et qu'il a seulement pour conséquence de déplacer l'équilibre entre les diverses formes d'une même substance. C'est ainsi que la forme B de la tétra-bromobenzaurine possède le même spectre soit en solution neutre, soit en milieu alcalin, c'est ainsi encore que la forme B' de la benzaurine possède la même absorption dans CHCl₃, neutre ou en présence d'acide...

On peut par suite admettre que, contrairement à ce qui semble généralement admis, la salification dans le cas des colorants hydroxylés du triphénylméthane ne provoque aucun changement d'absorption si elle n'est pas accompagnée d'une variation de structure.

ETUDE SPECTRALE DES BENZAURINES.

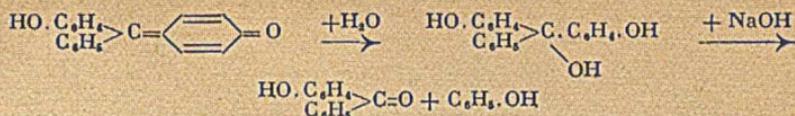
Cette étude a porté sur la benzaurine, la tétra-bromobenzaurine et leurs éthers oxydes. Les spectres de ces corps ont été mesurés (lorsque leurs solubilités l'ont permis) dans l'alcool, CHCl₃, C₆H₆, le dioxane et l'éther; en présence de NaOH dans l'alcool et dans H₂O, enfin en milieu chlorhydrique alcoolique et aqueux. Les concentrations ont varié selon les cas de N/2000 à N/50.000.

Ces recherches ont exigé un grand nombre de mesures dont les résultats seront résumés soit par des courbes, soit par des tableaux dans lesquels seront indiquées les positions des maxima d'absorption (exprimées en longueurs d'onde et en fréquences) d'après les enregistrements microphotométriques des principales bandes, ainsi que la nature des formes présentes et les conditions de milieu (solvants, dilutions) dans lesquelles les mesures ont été faites.

Spectres des formes desmotropes de la benzaurine et de son éther.

Benzaurine. — L'absorption de la benzaurine et de son éther oxyde ne peut être mesurée avec précision car, non seulement ces corps s'obtiennent difficilement à l'état pur, mais encore se transforment partiellement en présence d'eau et d'alcool en la forme carbinolique incolore et, de plus, sont susceptibles de se dissocier en hydroxybenzophénone et phénol. Ces diverses transformations ont été mises en évidence par l'analyse spectrale comme on peut le voir sur la figure 1 qui contient les courbes d'absorption d'un même échantillon de benzaurine anhydre: dans CHCl₃, (1) (forme A), dans l'alcool (2) (mélange de forme A et de carbinol), dans CO₂Na, (3) (mélange de forme B et d'hydroxybenzophénone), dans NaOH à 5 0/0 (4) (sel d'hydroxybenzophénone), la dissolution ayant été faite à chaud.

L'ensemble des transformations que subit la benzaurine (et son éther) peut être représenté par le schéma suivant :



Étant donné la facilité avec laquelle la benzaurine se métamorphose, j'ai jugé nécessaire de rechercher si la substance obtenue est bien la même quelle que soit la méthode de préparation utilisée. A cet effet, j'ai étudié l'absorption de quatre échantillons de benzaurine. Deux d'entre eux (*a* et *b*) ont été préparés respectivement selon Dübner et Baeyer (d'après Döbner et Baeyer ces corps sont des carbinols). Les deux autres échantillons (*a'* et *b'*) furent obtenus en chauffant *a* et *b* à 120° (ce qui d'après R. Meyer donne la forme quinone).

J'ai constaté que, dans des conditions identiques de milieu et de dilution, a et b ont les mêmes absorptions et, par suite, la même constitution.

Il restait ensuite à déterminer quelles modifications d'absorption, et par suite de structure, se produisent quand on passe du composé non chauffé au produit anhydre. Cette étude a été faite sur les échantillons *a* et *a'*. Les résultats obtenus peuvent être ainsi résumés :

1° Dans CHCl₃, N/2.000, *a* et *a'* ont, aux erreurs d'expérience près, la même absorption qui correspond à un mélange des formes A et B' (fig. 2, courbes 1 et 2). Si l'on ajoute une trace de ClH à l'une et à l'autre de ces solutions, l'équilibre se déplace en faveur de B' (courbes 3 et 4) qui apparaît à l'état sensiblement pur. De même, en milieu alcalin ces deux échantillons ont les mêmes spectres.

2° Dans l'alcool absolu, les solutions fraîches de *a* et de *a'* contiennent d'après leurs spectres un mélange des formes A et carbinol (courbes 5 et 6). La solution de *a'* contient une plus forte proportion de A et son spectre possède une bande ($\nu_{\text{max}} = 870.10^{-12}$) qui n'apparaît dans aucun autre des spectres des solutions de benzaurine. Si l'on abandonne l'une et l'autre de ces solutions pendant quelques jours, les proportions de A diminuent et l'équilibre est déplacé : pour *a* en faveur de la forme B' dont la bande apparaît nettement ($\nu_{\text{max}} = 595.10^{-12}$), et pour *a'*, en faveur de la forme carbinol (courbes 7 et 8).

3° Dans l'alcool absolu légèrement chlorhydrique *a* et *a'* ont la même absorption qui correspond à celle d'un mélange de B' et de forme carbinol (fig. 3, courbes 1 et 2).

4° Enfin, dans l'alcool absolu contenant une trace de KOH, les solutions fraîchement préparées de *a* et de *a'* contiennent une forte proportion de B à côté d'un peu du sel de K de la forme carbinol.

En résumé. — Aucune différence notable ne se manifeste dans l'absorption des benzaurines obtenues par des méthodes différentes. Les échantillons de benzaurine non chauffée possèdent les mêmes possibilités de métamorphoses que les échantillons de benzaurine anhydre. La vitesse avec laquelle l'équilibre s'établit dans l'alcool neutre entre les formes présentes varient, toutes choses égales par ailleurs, suivant que l'échantillon a été ou non chauffé.

Il reste maintenant à indiquer quelles sont les conditions de solvants et de concentrations dans lesquelles chacune des formes desmotropes de la benzaurine apparaît à l'état aussi pur que possible.

Dans C₆H₆, le dioxane, l'éther anhydre, CH₂Cl₂ (N/50.000) (Fig. 1, courbe 1) la benzaurine n'existe que sous la forme A. Le maximum d'absorption de la bande principale de cette forme varie de façon importante suivant le solvant comme c'est généralement le cas pour les cétones (voir tableau I).

La forme B n'apparaît, dans le cas de la benzaurine, qu'en milieu alcalin et se trouve toujours mélangée au sel alcalin du carbinol et aux produits de coupure de ce dernier. Le spectre de B (voir fig. 3) est formé de trois bandes principales dont on trouvera la position des maxima dans le tableau I.

Enfin la forme B est présente à l'état pur dans CHCl₃ légèrement chlorhydrique (fig. 2, courbes 3 et 4). Son spectre présente une certaine analogie avec celui de B en ce qui regarde la forme des bandes situées dans le visible. La différence d'absorption devient plus profonde dans l'U.-V. moyen (voir fig. 3).

Ether méthylique de la benzaurine. — Ce composé, qui ne semble pas encore avoir été décrit, se présente sous la forme de cristaux rouge orangé fondant et cristallisant très mal. Il a été obtenu en chauffant à 130°, pendant quelques heures, le 4-méthoxy-4'-hydroxytriphenylcarbinol, préparé lui-même en condensant le bromure de phénylmagnésium avec la 4-méthoxy-4'-hydroxybenzophénone. Malgré tous les essais faits en vue de le purifier par l'intermédiaire de son dérivé bisulfite (qui s'obtient aisément à l'état cristallisé), il n'a pas été possible de l'isoler à l'état pur par suite de la facilité avec laquelle le carbinol se dissocie en donnant une oxybenzophénone. Cette dissociation est semblable à celle que subit le carbinol correspondant à la benzaurine, mais elle se fait encore plus aisément. C'est ainsi

TABLEAU I.

Benzaurine.

Solvants	Norme litre	Forme	6000	5000	4285	3750	3333	3000	2730	λ
			500	600	700	800	900	1000	1100	$\sqrt{10^{-12}}$
Ether	N 10.000	A								
Dioxane	N 2.000	A								
Benzène	N 10.000	A								
Alcool	N 2.000	A								
Chloroforme	N 10.000	A								
HCl Chlorof.	N 10.000	B'								
HCl Alcool	N 2.000	B'								
KOH Alcool	N 2.000	B								
Cristaux										
<i>Ether oxyde méthylique.</i>										
Ether	N 10.000	A								
Benzène	N 20.000	A								
Chloroforme	N 2.000	A								
Alcool	N 2.000	C								
			500 6000	600 5000	700 4285	800 3750	900 3333	1000 3000	1100 2730	$\sqrt{10^{-12}}$ λ

TABLEAU II.

Tétrabromobenzaurine.

Solvants	Norme litre	Forme	6000	5000	4285	3750	3333	3000	2730	λ
			500	600	700	800	900	1000	1100	$\sqrt{10^{-12}}$
Chloroforme	N 10.000	A								
Ether	N 10.000	A								
Alcool	N 20.000	B								
NaOH	N 10.000	B								
Cristaux										
<i>Ether-oxyde éthylique.</i>										
Dioxane	N 10.000	A								
Benzène	N 20.000	A								
Alcool	N 20.000	A								
Chloroforme	N 10.000	A								
Cristaux										
			500 6000	600 5000	700 4285	800 3750	900 3333	1000 3000	1100 2730	$\sqrt{10^{-12}}$ λ

que si l'on compare l'absorption de deux échantillons d'éther l'un obtenu en chauffant le carbinol à 130°, l'autre par chauffage à 170°, on constate une diminution des coefficients d'absorption de la bande principale de l'éther de la benzaurine ce qui correspond à une disparition partielle de cette substance (fig. 4, courbes 2 et 3). Par contre, la bande d'une hydroxybenzophénone dont on pouvait à peine soupçonner la présence dans le premier échantillon, devient très apparente dans le second. C'est encore ainsi que, si l'on chauffe doucement la méthylbenzaurine dans l'alcool, la solution se décolore, le spectre de cette substance disparaît et se trouve remplacé par celui d'une hydroxybenzophénone (courbe 4). Dans NaOH à 5 0/0 il suffit de chauffer légèrement la méthylbenzaurine pour qu'elle se scinde intégralement en 4-méthoxy-4'-hydroxybenzophénone ou en 4'-hydroxybenzophénone (voir fig. 4, courbe 5). La courbe 6 est celle de la 4-méthoxy-4'-hydroxybenzophénone en solution alcaline.

En résumé. — La transformation du 4,4'-dihydroxytriphenylcarbinol en son mono éther oxyde a pour conséquence de rendre la molécule moins stable. L'éther oxyde de la benzaurine se trouve dans les solvants anhydres sous la forme A. En présence d'alcool ou de soude aqueuse, ce corps se transforme en carbinol, lequel se scinde en hydroxybenzophénone.

Spectres des formes desmotropes de la tétrabromobenzaurine et de son éther.

Tétrabromobenzaurine. — Cette substance, préparée selon Meyer et Gerloff, se présente sous la forme de cristaux jaune rouge n'ayant pas de point de fusion défini. L'introduction de brome dans la molécule de benzaurine a pour effet d'augmenter la stabilité de la molécule vis-à-vis de l'eau, de l'alcool et des alcalis et de la diminuer vis-à-vis des acides. De plus, la tétrabromobenzaurine est peu soluble.

Dans l'alcool neutre, de N/10³ à N/5.10³ et dans les alcalis, les solutions de ce corps sont bleues et ont les mêmes spectres (fig. 5, courbe 1 et 2). La salification n'est donc accompagnée d'aucune modification d'absorption appréciable. Ce spectre correspond à la forme B.

Avec l'éther et le chloroforme, ce composé donne des solutions jaunes qui, d'après leurs spectres, ne contiennent que la forme A (courbes 3 et 4). Si à la solution alcoolique neutre, on ajoute des traces de ClH de bleue cette solution devient jaune d'or puis se décolore en quelques minutes et son spectre correspond alors à la forme carbinol (courbe 5).

Comme pour tous les dérivés bromés étudiés dans les séries (II) et (III) (recherches inédites) il n'a pas été possible de mettre en évidence la présence de B'. Il se peut que, dans certaines solutions, cette forme se trouve présente en petite quantité, mais comme les trois desmotropes colorées des benzaurines absorbent dans des régions très voisines, il faut qu'ils existent en quantités notables dans le mélange pour que l'on puisse les déceler. Par ailleurs, si l'on acidifie les solutions alcooliques ou chloroformiques de tétrabromobenzaurine, ce qui dans le cas des dérivés non bromés déplace généralement l'équilibre en faveur de B', c'est la forme carbinol qui apparaît (voir sur le tableau II les positions des maxima d'absorption de quelques solutions de la tétrabromobenzaurine).

Le spectre de diffusion de ce corps possède deux bandes dont les positions sont très voisines de celles qu'occupent les bandes de la variété B' de la benzaurine. Toutefois, une réserve s'impose quand aux conclusions que l'on peut tirer de ces mesures, en ce qui concerne la structure de ce composé à l'état cristallin, puisque la forme B' n'a pu être étudiée en solution.

Ether éthylique de la tétrabromobenzaurine. — Cet éther, qui ne semble pas avoir été signalé, cristallise dans le benzène en beaux cristaux jaunes fondant à 249°. Il a été préparé en traitant le sel d'Ag de la tétrabromobenzaurine par CH₃-CH₂-I. Le dosage de Br a donné les résultats suivants : Subs. = 0,4000 g, Ag. Br = 0,3636 g; trouvé Br 0/0 51,57; calculé pour C₁₁H₁₄O₂Br₄ = 51,77.

Avec C₂H₅, CHCl₃, ce composé donne des solutions jaunes qui ne contiennent pratiquement que la forme A (voir sur le tableau II comment se déplace le maximum de la bande d'absorption de cette forme suivant le solvant). La fig. 6 contient les courbes d'absorption de ce composé dans C₂H₅ et dans CHCl₃.

Si l'on acidifie par ClH la solution chloroformique de ce corps, l'équilibre se déplace en faveur du carbinol et le spectre de la solution ainsi obtenue correspond à celui d'un mélange de carbinol et de A. Par addition d'alcalis, la solution alcoolique de cet éther se décolore et, d'après son absorption, ne contient plus que le sel alcalin du carbinol (fig. 6, courbe 3).

Son spectre de diffusion, possède trois bandes principales. Les maxima de deux d'entre elles occupent des positions très voisines de celles qu'occupent les bandes des solutions de A (tableau II). La troisième bande n'appartient à aucune des formes desmotropes présentes dans les solutions de tétrabromobenzaurine.

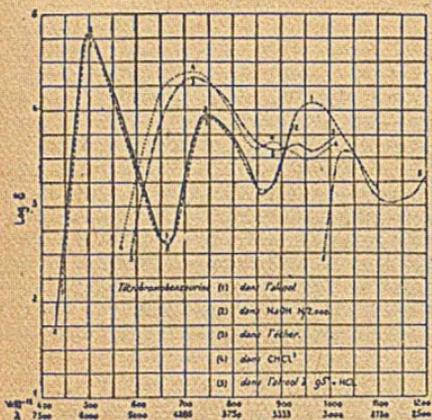


FIG. 5.

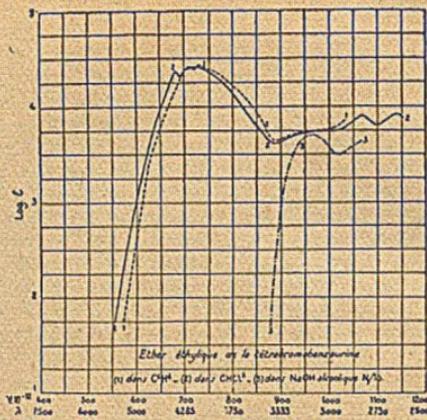


FIG. 6.

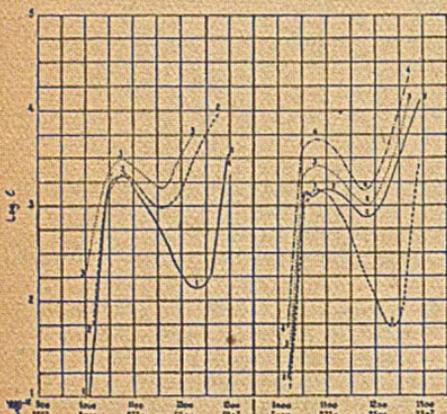


FIG. 7.

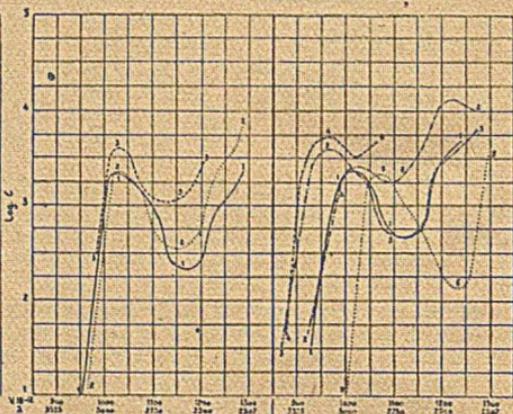


FIG. 9.

Solutions alcooliques :

- (1) Paracresol.
- (2) 4-Hydroxytriphenylcarbinol.
- (3) 4,4-Dihydroxytriphenylcarbinol.

- (1) Para méthoxytoluène.

- (2) *p*-Méthoxyan-syltriphenylcarbinol.
- (3) Di-*p*-méthoxytriphenylcarbinol.
- (4) Tri-*p*-méthoxytriphenylcarbinol.

Solutions alcooliques :

- (1) 3,5-Dibromoparacresol.
- (2) 3,5-Dibromotriphenylcarbinol.
- (3) 3,5,3,5-Tétabromotriphenylcarbinol.

Solutions NaOH à 5/0/0 :

- (1) Paracresol.
- (2) 4-Hydroxytriphenylcarbinol.
- (3) 3,5-Dibromoparacresol.
- (4) 3,5,3,5-Tétabromo-4-éthoxy-4-hydroxytriphenylcarbinol.
- (5) Paracresol dans l'alcool.

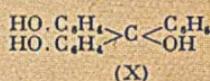
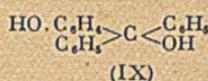
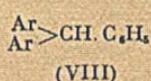
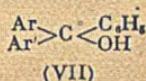
INFLUENCE DE LA SUBSTITUTION SUR LES SPECTRES D'ABSORPTION DES BENZAUURINES.

Les recherches qui viennent d'être exposées permettent de connaître l'influence qu'exerce, sur l'absorption d'une forme donnée, la présence de substituants sur les noyaux aromatiques et de montrer que cette influence est sensiblement la même dans des conditions identiques de solvants et de concentrations, pour les corps qui n'absorbent que dans l'ultra-violet et pour ceux qui sont colorés dans le visible.

Il en résulte que, pour cette série, les règles établies concernant les relations entre la structure et l'absorption ultra-violettes des corps organiques sont valables en ce qui regarde leurs spectres visibles. Cette extension présente une grande importance pour la connaissance de la structure des colorants.

Forme carbinol.

Dans ces combinaisons, les noyaux aromatiques se trouvent liés par un carbone méthanique. De ce fait leur influence mutuelle est assez faible en sorte que, dans la région des plus grandes longueurs d'onde, le spectre de (VII) doit être très voisin de celui de (VIII) (la présence de la fonction alcool ne provoquant par sa présence qu'un faible effet hypsochrome) et tout à fait semblable au spectre d'un mélange équimoléculaire des corps $C_6H_5CH_2$, Ar. CH_2 , Ar'. CH_2 .



Comme par ailleurs le spectre d'absorption du toluène est déplacé vers les petites longueurs d'onde par rapport à ceux des phénols et que l'intensité de son absorption est faible, il était à prévoir que les corps (IX) et (X) auraient sensiblement la même absorption que le paracrésol, pour ce qui regarde la forme et la position des bandes les plus proches du rouge. L'intensité d'absorption étant seulement un peu plus élevée pour (X) qui possède deux groupes phénoliques. C'est bien ce que l'expérience vérifie comme on peut le voir sur la figure 7 qui contient les courbes d'absorption de ces substances.

Influence de l'éthérisation de la fonction phénol. — Exactement comme dans le cas des phénols simples, la transformation d'une fonction phénol en éther oxyde ne provoque, dans la série du triphénylcarbinol, qu'un léger effet hypsochrome sans que la forme des bandes se trouve modifiée de façon notable (voir fig. 8).

Influence de la présence de brome. — De même encore, comme dans le cas des phénols simples, l'introduction de deux atomes de brome en ortho vis-à-vis de l'hydroxyle phénolique, provoque un déplacement de l'absorption vers les grandes longueurs d'onde et une légère augmentation de l'intensité d'absorption sans que la forme des bandes subisse un changement important, ainsi que l'on peut le voir sur la figure 9.

Influence de la salification. — Ici encore la différence d'absorption entre les solutions neutres des corps (IX) et (X) et leurs solutions alcalines est tout à fait semblable à celle que l'on constate entre les solutions neutres et les solutions alcalines du paracrésol compte tenu, ici encore, de la présence des substituants sur les noyaux aromatiques (voir fig. 10).

Formes desmotropes colorées.

Chacun des noyaux aromatiques présents dans les carbinols qui viennent d'être étudiés fonctionne, ainsi qu'on vient de le voir, comme un chromophore qui, du point de vue spectral, garde en grande partie son individualité vis-à-vis du reste de la molécule.

Par contre, dans la fuchsone dont dérivent la benzaurine et ses produits de substitution, tous les chromophores sont liés directement. Les deux radicaux C_6H_4 sont en effet liés au noyau quinonique. De ce fait tous les chromophores présents s'influencent mutuellement et la molécule de fuchsone peut être considérée comme un chromophore unique. Il s'ensuit que, dans le spectre de la fuchsone, on ne retrouve aucune des bandes qui caractérisent les spectres « limites » des radicaux aromatiques présents dans la molécule. Il n'est donc pas possible de prévoir l'influence exercée par l'introduction de substituants sur les diverses formes desmotropes colorées de la benzaurine en considérant seulement le noyau sur lequel a lieu la substitution comme cela a été fait dans le cas des carbinols.

Influence des hydroxyles phénoliques. — L'introduction d'un groupe OH en para vis-à-vis du carbone central dans la fuchsone, conduit à la benzaurine qui, sous sa forme A, possède une absorption semblable à celle de la fuchsone (voir fig. 1). La variation d'absorption qui accompagne cette substitution consiste, comme lorsque l'on passe du toluène au paracrésol, en un déplacement des bandes vers les grandes longueurs d'onde et une augmentation de l'intensité d'absorption, sans que l'allure générale du spectre se trouve modifiée de façon notable.

De même l'éthérisation de la fonction phénol de la forme A de la benzaurine et de la tétrabromobenzaurine provoque un effet hypsochrome tout à fait semblable à celui qui se produit quand on éthérifie un phénol simple, sans que ici encore la forme des bandes soit profondément modifiée (comparer les courbes de ces substances dans les diverses figures).

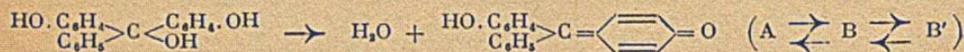
Enfin, l'introduction de brome sur la benzaurine provoque comme dans le cas des carbinols, un déplacement des bandes vers les grandes longueurs d'onde et une élévation des coefficients d'absorption; la forme des bandes restant sensiblement la même, et cela quelle que soit la forme desmotrope considérée.

En résumé. — Il apparaît que, pour la série de la benzaurine (et, comme on le verra dans un prochain mémoire, pour toutes les phthaléines et phénolsulfone-phthaléines) l'introduction de substituants sur les noyaux aromatiques provoque des modifications d'absorption tout à fait semblables quelle que soit la région (ultra-violette et visible) dans laquelle la molécule absorbe.

CONCLUSION.

Les recherches qui viennent d'être exposées concernant les relations entre la structure et l'absorption des corps de la série de la benzaurine permettent :

1° D'établir que ces substances sont susceptibles d'exister en milieu neutre sous trois formes desmotropes colorées dans le visible et, par fixation d'eau (ou d'alcool), sous une forme carbinolique incolore. En adoptant les formules organiciennes classiques l'équilibre entre ces diverses variétés de corps peut être représenté par le schéma :



2° De fixer, pour la plupart des produits étudiés, les conditions de solvants et de concentrations pour lesquelles chacune des formes tautomères apparaît à l'état sensiblement pur;

3° De mettre en évidence que la salification de ces composés ne produit aucun changement appréciable dans l'absorption d'une forme donnée et qu'une variation dans le pH du solvant a seulement pour effet de modifier l'équilibre des desmotropes présents.

4° De montrer comment le spectre d'absorption de chaque forme varie suivant le solvant utilisé.

5° De connaître le changement d'absorption des diverses formes de la benzaurine, corps le plus simple des colorants hydroxylés du triphénylméthane, quand on introduit certains substituants dans sa molécule.

6° De constater que les règles trouvées concernant l'influence de la substitution dans le cas des corps incolores dans le visible, peuvent être étendues aux substances qui ont une couleur visible.

Je tiens à remercier très affectueusement M^{me} Grumez, M^{me} Guilmart et M. M. Martynoff, pour l'aide qu'ils m'ont apportée avec tant de dévouement au cours de ces recherches.

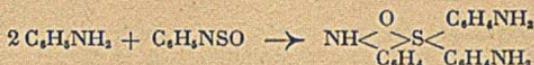
(1) M^{me} P. RAMART-LUCAS, *Bull. Soc. Chim. France*, 1941, 8, 865. — (2) O. DÖBNER, *Ber.*, 1879, 12, 1462. — (3) O. DÖBNER, *Lieb. Ann.*, 1883, 217, 223. — (4) R. MEYER et O. FISCHER, *Ber.*, 1913, 46, 70. — (5) R. MEYER et W. GERLOFF, *Ber.*, 1923, 56, 98. — (6) W. R. ORNDORFF, R. C. GIBBS et S. A. MC NULTY, *J. Am. Chem. Soc.*, 1925, 47, 2767; W. R. ORNDORFF, R. C. GIBBS, S. A. MC NULTY et C. V. SHAPIRO, *J. Am. Chem. Soc.*, 1927, 49, 1545; W. R. ORNDORFF et S. A. MC NULTY, *J. Am. Chem. Soc.*, 1927, 49, 1588. — (7) M. GOMBERG, *J. Am. Chem. Soc.*, 1913, 35, 1035; L. C. ANDERSON et M. GOMBERG, *J. Am. Chem. Soc.*, 1928, 50, 203. — (8) M^{me} P. RAMART-LUCAS et M. MARTYNOFF, *Bull. Soc. Chim. France*, 1941, 8, 882. — (9) M^{me} P. RAMART-LUCAS, *C. R. Ac. des Sc.*, 1939, 208, 1094. — (10) M^{me} P. RAMART-LUCAS, *C. R. Ac. des Sc.*, 1941, 213, 67.

N° 121. — Combinaison de la thionylaniline avec les aldéhydes et les cétones ;
par M. G. SCHUSTER (2.7.42).

Préparation et propriétés de quelques dérivés de condensation de la thionylaniline avec divers aldéhydes et cétones.

La thionylaniline (C₆H₄NSO) peut réagir sur un très grand nombre de fonctions organiques. Elle fournit :

1° Avec la fonction amine des composés analogues à la pararosanine (Michaelis)(1)



2° Avec la fonction acide les anilides correspondantes (Carré et Libermann (2) :



3° Avec la fonction hydrazine des thionylhydrazines susceptibles d'être utilisées en vue de la caractérisation des aldéhydes et des cétones (Michaelis) (3) :

Au cours de recherches bibliographiques nous avons relevé une réaction de la thionylaniline intéressant son action sur l'aldéhyde benzoïque. En 1890, Michaelis décrit un composé cristallin qu'il a obtenu directement en faisant réagir la thionylaniline sur la benzaldéhyde; toutefois, il ne se prononce pas pour une formule: du dérivé obtenu.

Il nous a paru intéressant de reprendre l'étude de ce composé et de voir si la réaction signalée par Michaelis n'était pas susceptible d'être appliquée de façon générale à la caractérisation des aldéhydes et des cétones.

Nous rappelons pour mémoire que la thionylaniline se prépare facilement par action du chlorure de thionyle sur le chlorhydrate d'aniline. La thionylaniline est un liquide jaune pâle, de densité 1,236 à 15°, distillant à 85° sous 20 mm et à 198°-200° sous 200 mm. (Michaelis et Herz) (4) :

1° Action de la thionylaniline sur les aldéhydes. — Lorsque l'on fait réagir la thionylaniline sur les aldéhydes la réaction s'effectue de façon assez brutale; il importe de refroidir vivement le ballon où s'effectue la réaction et d'éviter un excès soit d'aldéhyde, soit de thionylaniline, les corps réagissant dans la proportion d'une molécule de thionylaniline pour une molécule d'aldéhyde.

La présence d'un excès de l'un ou de l'autre composant facilite la formation de matières colorantes résineuses difficiles à éliminer. La grande solubilité des substances résineuses dans l'alcool à 95 0/0 et celle beaucoup plus faible des composés recherchés nous a conduit à utiliser pour leur purification la méthode de cristallisation fractionnée.

Les rendements sont de 70 à 80 0/0 environ avec les aldéhydes cycliques, ils sont beaucoup moins satisfaisants avec les aldéhydes acycliques.

Propriétés générales.

Les composés obtenus sont bien cristallisés et présentent un point de fusion net.

Ils sont en général solubles à chaud dans l'alcool méthylique; l'alcool éthylique et l'acétone se cristallisent par refroidissement. Ils sont peu solubles dans le benzène, l'éther et insolubles dans l'éther de pétrole et dans l'eau.

Ils sont sans action sur le réactif de Nestler.

Ils sont hydrolysés par les acides forts dilués en régénérant l'aldéhyde. Cette propriété a pu être utilisée en vue de leur dosage par la solution alcaline d'iode mercurate de potassium.

Ils sont décomposés à l'ébullition par une solution aqueuse diluée à 1 0/0 de carbonate de sodium et fournissent avec l'aldéhyde benzoïque, l'aldéhyde anisique et l'aldéhyde pipéronylique, la benzélidène-aniline, l'anisylidène aniline et la piperonylidène-aniline.

Ces composés se comportent donc comme des combinaisons bisulfittiques mais ont sur celles-ci l'avantage de présenter dans la plupart des cas un point de fusion net.

Les composés suivants ont été préparés. Combinaisons dérivant de :

(1) *Liebigs Ann.*, 1893, 274, 212. — (2) *C. R. Ac. Sc.*, 1932, 194, 2218. — (3) *Deuts. chem. Gesell.*, 1891, 24, 745 et 764. — (4) *Deuts. chem. Gesell.*, 1890, 23, 3480.

l'aldéhyde benzoïque.....	PF se décompose sans fondre à partir de 130°.
— anisique.....	F = 142°
— pipéronylique.....	F = 118°
— acétique.....	F = 64°
— isovalérianique.....	F = 93°

2° *Action de la thionylaniline sur les cétones.* — La thionylaniline réagit sur les cétones de la même façon que sur les aldéhydes; toutefois les rendements sont moins satisfaisants.

Propriétés générales.

Les dérivés de condensation obtenus soumis à l'action des acides dilués régénèrent les cétones, de la même façon que les combinaisons aldéhydiques régénèrent l'aldéhyde. Une différence se manifeste lorsque les dérivés cétoniques sont soumis à l'action des alcalis (carbonate de sodium, carbonate de potassium à 1 0/0, soude diluée) alors que les composés aldéhydiques donnent naissance à la benzylidène aniline, la piperonylidéaniline et, suivant l'aldéhyde considéré on observe avec les cétones la formation de matières résineuses colorées.

Les composés suivants ont été obtenus. Combinaisons avec :

Acétone.....	PF se décompose sans fondre vers 180°.
Butanedione.....	F = 94°
Butyroïne.....	F = 104°
Acétophénone.....	F = 116°
Diphénylcétone ...	F = 112°
Camphre.....	F = 242°

Conclusions.

1° Les aldéhydes acycliques, de même que les cétones, fournissent, avec la thionylaniline, des dérivés analogues à ceux obtenus avec les aldéhydes aromatiques; toutefois, on peut noter que le rendement est nettement inférieur à celui observé avec les composés arylés;

2° Les composés obtenus se comportent comme des dérivés bisulfiteux.

(Laboratoire d'analyses, 3, avenue de la République, Villejuif, Seine.)

N° 122. — Sur un extrait saponinique des feuilles de digitale. Propriétés et application au dosage du cholestérol; par M. Paul DE GRAEVE;

(13.7.42).

Au cours de recherches sur les résidus de fabrication de la Digitaline (Digitoxine, Digitoxoside), nous avons isolé un extrait saponinique de feuilles de Digitalis Purpurea.

Cet extrait, qui porte le nom de « Natigine » (1), cristallise de l'alcool dilué, en aiguilles blanches se décomposant vers 280°, $\alpha_D = -57^\circ$ (pyridine, $c = 2,5$); cette préparation est insoluble dans l'eau, le chloroforme, peu soluble dans les solvants organiques usuels, soluble dans l'alcool dilué chaud.

100 parties d'alcool absolu	dissolvent 0,1 partie à 19°
100 — — à 95°	— 0,2 — 21°
100 — — à 80°	— 0,3 — 18°
100 — — méthylique	— 0,3 — 15°
100 — — à 95° bouillant	— 2 parties environ.

L'alcool à 80° bouillant est un bon dissolvant de la Natigine.

Il est difficile de classer la Natigine parmi les nombreuses préparations de saponines des feuilles, déjà décrites. La plus grande confusion règne dans ce domaine et ceci est dû à ce que les saponines isolées représentent des mélanges. Cependant, il semble que la Natigine se rapproche de la partie saponinique (2) de la digitine de Nativelle (3), de la gitine de Kraft (4), enfin de la saponine de Jacobs et Fleck (5).

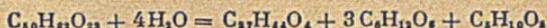
Hydrolyse.

a) Détermination quantitative de l'aglucone.

Expérience : Une partie de Natigine est traitée à l'ébullition au reflux pendant 5 heures, par 30 parties d'alcool à 95° et 5 parties d'acide chlorhydrique concentré. Après refroidissement, ajouter un volume d'eau, neutraliser par la soude et extraire au chloroforme; la couche chloroformique est lavée à l'eau à plusieurs reprises; la solution chloroformique est évaporée et le résidu pesé; dans le calcul, nous avons tenu compte de la perte en eau, sous vide, à 110°, de la Natigine mise en expérience.

Cette hydrolyse conduit à l'isolement d'une partie agluconique avec un rendement de 40,5 à 41,8 0/0.

Il est remarquable que la gitonine donne 41,1 0/0 de gitogénine d'après la réaction :

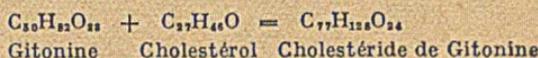


b) Recherches qualitatives : l'hydrolyse conduite dans les mêmes conditions que ci-dessus donne par refroidissement lent des cristaux petits et fins ($F = 271^\circ - 272^\circ$) qui, par recristallisation, ont un point de fusion de 273°, seuls ou mélangés à de la gitogénine. Il s'agit donc bien de gitogénine.

Si, avant refroidissement, on précipite par l'eau le milieu hydrolysé et essore le produit déposé après 24 heures, on obtient un précipité plus important et montrant une fusion pâteuse vers 225°. Si l'on applique à cette substance la méthode de séparation de Jacobs et Fleck (5), on arrive à l'isolement de la gitogénine ($\alpha_D = -65^\circ$; dérivé acétylé, $F = 245^\circ$), de la tigogénine ($F = 204^\circ - 205^\circ$) $\alpha_D = -50^\circ$ (pyridine $c = 1,25$), enfin, d'un mélange d'autres corps que nous n'avons pas séparés.

Au total, la gitogénine représentait 60 à 70 0/0 du mélange agluconique de départ et la tigogénine environ 10 0/0.

Action du cholestérol. — Comme pour la digitonine (6), par action de la Natigine sur le cholestérol, on observe la formation immédiate d'un cholestéride insoluble. Les résultats pondéraux sont constants et il est encore remarquable ici que la Natigine se comporte comme la gitonine seule. En effet, dans la réaction :



on voit que l'application du coefficient 0,2688 permet de retrouver le poids de cholestérol engagé, à partir du poids de cholestéride obtenu. En pratique, ce coefficient est applicable à l'emploi de la Natigine.

Dosage du cholestérol. — A 10 cm³ d'une solution alcoolique contenant au maximum 0,2 0/0 de cholestérol, ajouter, au voisinage de l'ébullition, 10 cm³ de solution alcoolique de Natigine à 1 0/0 à la même température. Le cholestéride se forme aussitôt; après agitation, abandonner au refroidissement spontané, et essorer sur filtre taré quand la température atteint 45° environ; rincer et laver à l'aide d'alcool à 95° froid; sécher à 100° et peser (p) dans un pèse-filtre. Le poids P du cholestérol est donné par la relation :

$$P = p \times 0,2688$$

Cholestéride pesé	Cholestérol par litre		Erreur 0/0
	trouvé	théorie	
0,0764 g	2,033 g	2,040 g	+ 0,6
0,075	2,03	2,040	+ 2,1
0,0770	2,069	2,040	+ 1,4
0,077	2,035	2,040	- 0,2
0,0382	1,026	1,020	+ 0,6
0,0386	1,037	1,020	+ 1,7

Pour le cas où il serait nécessaire d'effectuer le dosage à froid, opérer selon la méthode suivante :

Ajouter à 10 cm³ de solution alcoolique froide contenant au maximum 0,1 g de cholestérol par litre, 25 cm³ de solution récente, froide et limpide de Natigine à 0,2 0/0; essorer après 20 minutes, sécher et peser comme il a été dit.

Cholestéride pesé	Cholestérol par litre		Erreur 0/0
	trouvé	théorie	
0,0373 g	1,001 g	1,020 g	- 1,9
0,0381	1,024	1,020	+ 0,4
0,0375	1,008	1,020	- 1,2
0,0379	1,018	1,020	- 0,1
0,0183	0,492	0,51	- 3,6

Sensibilité de la réaction Natigine + cholestérol. — L'addition de 1 cm³ de solution alcoolique bouillante de Natigine à 1 0/0 à 10 cm³ de solution alcoolique froide de cholestérol provoque encore un précipité à la dilution de 2 pour 10.000. La réaction est plus lente (15 minutes) mais est encore positive pour une dilution de 2 pour 100.000.

(1) Nom déposé par le Laboratoire Nativelle, Paris. — (2) BOURCET et DUGUÉ, *Bull. Sc. Pharm.*, 1928, 35, 175. — (3) NATIVELLE, *Moniteur Scientifique*, 1874, 3^e série, 4, 827. — (4) KRAFT, *Arch. d. Pharm.*, 1912, 250, 118. — (5) JACOBS et FLECK, *S. biol. Chem.*, 1930, 88, 545. — (6) WINDAUS, *Z. physiol. Chem.*, 1910, 65, 113.

Service de Recherches du Laboratoire Nativelle.

ERRATA

M. H. MURAOUR, Mémoire N° 48. *Note sur la vitesse de combustion des poudres colloïdales en fonction de la pression et de la température des gaz émis.* *Bull. Soc. Chim.*, 1942, 8, 511-516.

p. 512, la fin du résumé, depuis la 6^e ligne jusqu'à la quatorzième doit être reportée en tête du tableau de la p. 514.

p. 513, 2^e ligne, au lieu de : $V = KP$, lire : $V = KP^2$.

p. 514, dernière colonne du tableau, avant-dernière ligne, au lieu de 10 2, lire : 1062.

M. P. RUMPF, Mémoire N° 71. *Recherches sur des composés organométalliques III.* *Bull. Soc. Chim.*, 1942, 9, 601-607.

p. 666, 30^e ligne, au lieu de : éthylxanthogéno-2-dodécanoïque-1, lire : éthylxanthogéno-2-dodécanoïque-1.

Recherches sur des sels d'alcoylmercures. *Bull. Soc. Chim.*, 1942, 9, 692.

9^e ligne, au lieu de : menthiolate, lire : merthiolate.

12^e ligne, au lieu de : organimercuriques, lire : organomercuriques.

17^e ligne, au lieu de : tri-alcoylétrines, lire : tré-alcoylétains.

ADDENDUM

M. H. MURAOUR, Mémoire N° 48. *Note sur la vitesse de combustion des poudres colloïdales en fonction de la pression et de la température des gaz émis.* *Bull. Soc. Chim.*, 1942, 8, 511-516.

Les expériences qui font l'objet de cette Note ont été exécutées avec des poudres étirées sous forme de lames ou de tubes brûlant pratiquement à surface d'émission constante.

Cette précision est importante car, d'après nos dernières expériences, l'apport par conductibilité ne paraît pas indépendant de la forme géométrique des brins.



AVIS AUX AUTEURS

1° La Rédaction n'accepte, sous réserve de l'approbation de la Commission d'Impression, que les Mémoires originaux des Membres de la Société, rédigés en français, et dont la longueur ne dépasse pas 10 pages imprimées du Bulletin.

2° Les manuscrits doivent être dactylographiés, sans ratures, ni surcharges. Le texte ne doit occuper que le recto des feuillets et ne pas comporter d'abréviations.

3° Les Mémoires doivent obligatoirement être précédés d'un court résumé qui pourra servir au besoin d'extrait.

4° Les tableaux et graphiques ne doivent pas faire double emploi. La Commission d'Impression se réserve le droit de faire les suppressions nécessaires.

5° Les indications bibliographiques doivent comporter les noms d'auteurs suivis des initiales des prénoms, l'abréviation du titre du périodique adoptée dans le Bulletin de la Société Chimique (voir Documentation 1935, fascicule 1, page XIV *ter*) l'année, le tome et la page.

6° Il n'est fourni gratuitement aux auteurs qu'une épreuve en placards. La Rédaction n'est pas responsable des erreurs ou omissions que l'auteur n'aurait pas rectifiées. Seules sont acceptées les corrections imputables à l'Imprimeur ou celles qui n'entraînent pas un remaniement du texte imprimé.

7° Les épreuves supplémentaires sont à la charge des auteurs. Leur demande entraîne nécessairement un retard dans la publication du mémoire.

8° La mise en pages des Mémoires est laissée aux soins de la Rédaction. Il n'est en aucun cas fourni aux auteurs d'épreuves mise en pages. La Rédaction vérifie avec la plus grande attention si les corrections demandées par les auteurs ont été effectuées à l'imprimerie; elle se réserve cependant le droit de supprimer toute correction qu'elle juge inutile et de faire toute correction qu'elle juge indispensable.

9° La Rédaction demande aux auteurs de lui retourner les épreuves corrigées dans les 8 jours; les Mémoires ne présentant pas de difficultés particulières d'impression pourront ainsi être publiés dans un délai maximum de 3 mois.

10° Les notes correspondant à moins de quatre pages du Bulletin sont publiées, sous réserve de l'approbation de la Commission d'Impression, dans un délai maximum de six semaines, sauf pendant la période Août-Septembre. Les auteurs qui désirent bénéficier de cet avantage, doivent spécifier qu'il s'agit d'une Note. Le nombre de ces Notes est limité à une par auteur et par mois avec maximum de 6 notes par auteur et par année. Les clichés doivent être fournis par l'auteur en même temps que le texte de la note.

RECOMMANDATIONS AUX AUTEURS

Les auteurs sont priés de ne développer leurs formules qu'au minimum, de les rassembler et de les disposer de manière à occuper le moins de place possible.

La Commission d'Impression se réserve d'adopter au besoin toute disposition des formules qui lui semblera plus favorable.

Dans les titres, indiquer pour les corps étudiés leur formule brute, afin de permettre l'établissement d'un répertoire par formule.

Pour les analyses, donner uniquement les résultats en pour cent, sans le détail des pesées, sauf raisons particulières.

EXEMPLE :

$C_{12}H_{10}O_4N_2$	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;

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

Reconnue d'Utilité Publique par Décret du 27 Novembre 1864

Administration et Fonctionnement.

Admissions, réclamations, renseignements, changements d'adresse (2 francs de timbres ou un coupon réponse international) et en général pour tout ce qui concerne l'Administration de la Société, s'adresser au SECRÉTAIRE GÉNÉRAL de la Société Chimique, M. R. DELABY, 4, avenue de l'Observatoire, Paris (6°).

Mémoires, résumés des communications faites en séance, tirages à part, s'adresser au RÉDACTEUR EN CHEF de la Société Chimique, G. CHAMPETIER, 11, rue Pierre-Curie, Paris (5°).

Cotisations, comptabilité, s'adresser au TRÉSORIER de la Société Chimique, 4, avenue de l'Observatoire, Paris (6°).

Cotisations des Membres de la Société.

Droit d'entrée: 20 francs (un seul versement). Cotisation annuelle: 250 francs pour les Membres résidant en France (joindre 3 francs en plus si l'on désire la carte de Membre sociétaire); 335 francs en tarifs n° 1, 365 francs en tarif n° 2 pour les Membres résidant à l'étranger.

Les cotisations sont payables d'avance:

Soit sous forme de chèque barré payable à Paris ou de mandat international ainsi libellé (sans autre indication): **Société Chimique de France**, et adressés à M. le TRÉSORIER de la Société Chimique, 4, avenue de l'Observatoire, Paris (6°);

Soit sous forme de chèque postal (Paris 280-28) portant l'indication: **Société Chimique de France**, 28, rue Saint-Dominique, Paris (7°).

Il n'est pas délivré de reçu, sauf sur demande spéciale accompagnée du montant du timbre du reçu et des frais d'envoi.

Prière d'éviter à la Société les recouvrements postaux toujours onéreux et qui sont envoyés 1^{er} février aux membres n'ayant pas acquitté leur cotisation.

Abonnements des personnes étrangères à la Société.

S'adresser aux dépositaires du *Bulletin*: MASSON et C^{ie}, 120, boulevard Saint-Germain, Paris (6°). Tarif intérieur: 385 francs. Le numéro bimestriel de l'année en cours: 80 francs. Le numéro années antérieures à 1939: 34 francs.

Prix pour l'Étranger: 515 francs (tarif n° 1) et 550 francs (tarif n° 2).

Prix de vente des publications de la Société Chimique de France (Port en sus).

ANNÉES DU BULLETIN	VOLUME DES CONFÉRENCES			
	Aux membres de la Société	Aux personnes étrangères à la Société		
Années antérieures à 1934.....	324 fr.	364 fr.		
Années 1935 à 1940.....	390	455		
Année 1941.....	330	395		
Certaines années ne peuvent être fournies qu'aux acheteurs d'une décennie ou d'une collection.	1893-1900.....		Aux membres de la Société	Aux personnes étrangères à la Société
	1920-21.....		15,8 fr.	18,2 fr.
	1922.....		38,4	45,5
	1923.....		38,4	45,5
	1924.....		38,4	45,5
	1925-26.....		46,3	54,5
	1927-28.....		78	91
	1929-30-31-32.....		78	91
	1933-34-35.....		78	91
	1936-37-38.....		90,4	110
TABLES	Collection complète.....		376	442
Série I. (1858-1874.) } chaque Série II. (1875-1888.) } série... Série III. (1889-1898.) } ensemble. Série IV. (1899-1906.) } Série IV. (1907-1916)..... Série IV. (1917-1927)..... Série IV. (1927-1933)..... Collection complète.....	59 fr. 188 526 468 670 1.550	71 fr. 220 620 546 750 1.785	VOLUME DU CINQUANTENAIRE (1908) renfermant 40 portraits, en héliogravure, des anciens présidents et secrétaires généraux.	
			156 fr.	182 fr.