



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. 97 à 126
Mémoires (sommaire au verso).....	p. 127 à 192

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

MASSON ET C^o, DÉPOSITAIRES

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, boulevard Saint-Germain, Paris (6^e)

SOMMAIRE DU N° 3-4

Extraits des Procès-Verbaux des séances..... 97

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

BACHELET et BOUSSIÈRES (G.). Comportement du protactinium et de ses entraîneurs : tantale, zirconium et titane vis-à-vis des carbonates alcalins. Application à la séparation du protactinium d'avec ces éléments..... 169

BAUDART (Pierre). Les acides gras di- et triéthyléniques en C₂₀ dans l'huile de poissons du Cambodge..... 174

BUU-HOÏ et CAGNIANT (Paul) (en partie avec MENTZER Ch.). Contribution à la chimie du cyclohexylbenzène..... 127

CHAMPETIER (Georges) et APPELL (Francine). Note de laboratoire. — Les phtalates de cellulose..... 136

DUVAL (Cl.), LECOMTE (J.) et DELAY (M^{lle} A.). Spectres d'absorption infrarouges et modes de vibration de sels métalliques II (fumarates et maléates)..... 180

FOURNEAU (Jean-Pierre). Préparation du phénylamino-2 amino-1 propane (N'-phényl-propylènediamine), du phénylamino-1 amino-2 propane (N-phénylpropylènediamine) et de quelques-uns de leurs dérivés. II..... 141

HOUGET (Jacques). Sur la détermination de l'indice d'hydroxyle des graisses renfermant des monoglycérides, des diglycérides ou des acides gras libres..... 139

LAUTIÉ (Raymond). Études complémentaires sur la viscosité des liquides. Application aux carburants..... 157

LAUTIÉ (Raymond). Obtention de sulfates métalliques. Application au sulfate cuivrique..... 164

MICHEL (M^{me} A.), BÉNARD (J.) et CHAUDRON (G.). Sur le mécanisme de la réaction d'oxydation superficielle du fer..... 175

TRICHÉ (Henri). Application du parachor à la classification des composés ioniques..... 149

TRICHÉ (Henri). La constitution des acides halogénés. Application de la notion de parachor spécifique à la détermination du rayon de l'ion hydrogène H⁺..... 155

URBAIN (M^{lle} Geneviève) et MENTZER (Ch.). Nouvelle méthode générale de synthèse des hydroxy-4-coumarines substituées en 3.. 171

EXTRAITS DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 26 NOVEMBRE 1943.

Sont nommés Membres de la Société :

M^{lles} CHAUVELIER, MM. GINDRAUX, ROLLAND, MARTIN, DELEUZE, AUBEL.

Sont présentés pour être nommés Membres de la Société :

M. Paul FABIANI, Pharmacien, Interne des hôpitaux, 8, place de Verdun, Enghien-Bains (S.-et-O.), présenté par MM. FABRE et CHÉRAMY.

LABORATOIRE DE CHIMIE GÉNÉRALE DE LA FACULTÉ DES SCIENCES, 1, rue Victor-Cousin, Paris (5^e), présenté par MM. PASCAL et BRUSSET.MM. CASSONNET, FENEANT, FULCHIRON, HOUBLAIN, PINGET, Ingénieurs chimistes à la Société Rhône-Poulenc, Usine de Vitry; M^{lles} VIENNET, THIERRY, GUILLARD; MM. ROLAND, Daniel JOLY, Ingénieurs chimistes à la Société Rhodiaceta, Usine de Saint-Fons; MM. ANTOINE, CREPON, PUSTERLA, BLYDOW, Paul JOLY, LANOISELÉE, LOMBARO, MOUREY, SALE, STICHLIK, TRILLAT, LAROCHE, M^{lles} VILLA et M^{me} WATTEAU, Ingénieurs chimistes à la Société Rhodiaceta, 45, rue du Tunnel, Lyon (Rhône), présentés par MM. GRILLET et Bo.M. Georges BOUCHET, Ingénieur E. P. C. I. et E. S. E., 70, rue Ernest-Renan, Bellevue (S.-et-O.); M^{lle} Célia MARTINEZ, Ingénieur Chimiste I. C. P., 40, rue Boulard, Paris (14^e), présentés par MM. H. GEORGE et F. TROMBE.M. Jean DE POSTIS DU HOULBEC, Licencié ès Sciences, 371, rue de Vaugirard, Paris (15^e), présenté par MM. HACKSPILL et G. CHAMPETIER.M. Roger CAILLAT, Ingénieur I. C. P., Licencié ès Sciences, 72 bis, rue Bonaparte, Paris (6^e), présenté par MM. HACKSPILL et ROHMER.

Les plis cachetés ont été déposés: le 23 novembre par M. LOURY (882), le 23 novembre par les ÉTABLISSEMENTS CHRIS (883).

Sur le méthyl-2 chlorométhyl-5 benzaldéhyde;
par M. Raymond QUELET.

Dans un mémoire intitulé « Sur l'hydroxy-2 chlorométhyl-5 benzaldéhyde et le méthoxy-2 chlorométhyl-5 benzaldéhyde », MM. B. REICHERT et W. Hoss (*Arch. de Pharm.*, 1942, 280, 157) décrivent la préparation du méthoxy-2 chlorométhyl-5 benzaldéhyde par chlorométhylation de l'aldéhyde méthoxy-2 benzoïque et sa transformation en diméthylal-2.4 anisol.

Nous signalons à ce sujet que nous avons effectué ces préparations dès 1938, ainsi qu'en témoigne la note ci-dessous ayant fait l'objet d'un pli cacheté déposé à la Société Chimique le 11 juillet 1938.

Chlorométhylation des éthers-oxydes de l'aldéhyde salicylique;
par Raymond QUELET (*).
(7 juillet 1938.)

Nous avons montré, au cours des années précédentes, que les éthers-oxydes phénoliques se laissent facilement chlorométhyliser sous l'action combinée du formol et de l'acide chlorhydrique (1). La réaction s'applique également à un certain nombre de dérivés de l'anisol: para-bromoanisole, nitroanisols, aldéhyde anisique (2).

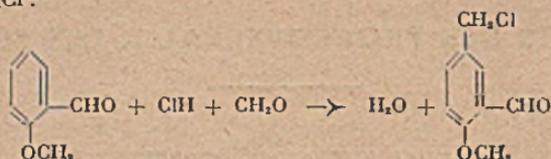
Pour compléter cette étude, nous indiquerons ici les résultats obtenus avec les éthers-oxydes méthylique et éthylique de l'aldéhyde salicylique.

En saturant rapidement par un courant de gaz chlorhydrique un mélange agité d'éther méthylique de l'aldéhyde salicylique, de formol et d'acide chlorhydrique

(*) Pli cacheté n° 757 déposé le 11 juillet 1938, ouvert à la Séance du 26 nov. 1943.

(1) R. QUELET, *C. R.*, 1934, 198, 102. — R. QUELET et J. ALLARD, *Bull. Soc. chim.*, 1936, 8, 1794; *C. R.*, 1937, 204, 130.(2) R. QUELET, *Bull. Soc. chim.*, 1934, 1, 539. — R. QUELET et J. ALLARD, *C. R.*, 1937, 2, 5, 238.

ordinaire, on obtient avec un excellent rendement le méthylal-3 méthoxy-4 α -chloro-toluène : $C_8H_7O_2Cl$:



Celui-ci, purifié par cristallisation dans le tétrachlorure de carbone, se présente sous forme de fines aiguilles fondant à 82°.

Traité par l'hexaméthylène tétramine en solution hydro-alcoolique ou par le nitrate de cuivre en solution hydroacétique, il fournit le diméthylal-2.4 anisol déjà préparé par ANGLADE (3) à partir du dichlorométhyl-2.4 anisol.

L'éther méthylique de l'aldéhyde salicylique fournit de même, dans de très bonnes conditions, le méthylal-3 éthoxy-4 α -chlorotoluène : $C_{10}H_{11}O_2Cl$, tablettes (éther) F. 55°5, lequel, par traitement au nitrate de cuivre en milieu hydroacétique, conduit au diméthylal-2.4 éthoxy-1 benzène : $C_{12}H_{13}O_2$, aiguilles F. 118°.

Sur les acides gras supérieurs α,α -disubstitués,
par MM. BUU-HOI et Paul CAGNIANT.

Les auteurs décrivent les méthodes de préparation et les propriétés de toute une série d'acides gras α,α -disubstitués de poids moléculaire élevé.

Nouveaux exemples de réactions sensibles à l'empêchement dit « stérique ».
par MM. BUU-HOI et Paul CAGNIANT.

Au cours de leurs recherches sur la synthèse de substances du groupe de la quinoléine par la méthode de Pfizinger, les auteurs ont pu observer des anomalies intéressantes sur la condensation des substances $R-CH_2-CO-R'$ avec l'isatine, et qui ne peuvent être expliquées que par l'empêchement dit « stérique ». Une discussion est amorcée sur l'influence respective des facteurs « polaire » et « stérique ».

Sur les hydrures de l'acide abiétique,
par M. René LOMBARD.

On sait, depuis les travaux de Lévy (1907 à 1909) que l'acide abiétique (1) possède deux doubles liaisons; un grand nombre de dihydrures et de tétrahydrures ont été décrits, mais aucun ne paraît bien défini; j'ai étudié l'hydrogénation de l'acide abiétique avec les catalyseurs suivants : platine d'Adams, palladium déposé sur charbon, nickel Raney, en présence de solvants variés, à la pression ordinaire, et sous des pressions élevées; j'ai également opéré sur l'acide fondu.

J'ai obtenu un acide tétrahydroabiétique bien défini (F. 151°, $[\alpha]_D^{20} = +17^\circ$), caractérisé par un ester méthylique cristallisé (F. 95°).

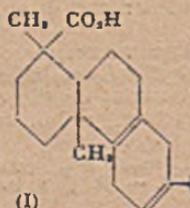
Des échantillons ayant fixé 2 H j'ai pu retirer deux acides dihydroabiétiques bien définis :

1° Un acide α -dihydroabiétique (F. 166°, $[\alpha]_D^{20} = -28^\circ$);

2° Un acide β -dihydroabiétique (F. 177°, $[\alpha]_D^{20} = +124^\circ$).

J'ai montré, en appliquant la méthode de Darmois, que les acides dihydroabiétiques préparés sans précautions spéciales sont des mélanges des acides α et β . J'ai constaté que l'acide α s'isomérisé en acide β sous l'action des acides dilués, et j'ai étudié cette transformation. Les acides concentrés transforment les acides α et β dihydroabiétiques en la même lactone, avec un rendement excellent pour l'acide β , beaucoup plus faible pour l'acide α ; dans ce dernier cas, il y a passage préalable par la forme β .

L'existence de deux acides dihydroabiétiques est expliquée par la formule (1) proposée pour l'acide abiétique.



(3) M. ANGLADE, *Bull. Soc. chim.*, 1937, 4, 1189.

*Sur les γ -glycols acétyléniques (I);
Préparation d'acyloines éthyléniques.*

par Noël LOZAC'H.

Dans ce mémoire est étudiée une nouvelle méthode d'hydratation de la triple liaison des γ glycols acétyléniques. On a ainsi préparé et décrit trois acétates d'acyloines éthyléniques.

La structure de ces composés a été établie par voie physique à l'aide du spectre Raman, et par voie chimique de plusieurs façons, en particulier par ozonolyse et par scission oxydante à l'aide du tétracétate de plomb.

M¹¹⁰ O. MARIE, en son nom et ceux de MM. G. DUPONT et R. DULOU, fait un exposé sur le dosage du camphène dans les mélanges avec le pinène.

SÉANCE DU VENDREDI 10 DÉCEMBRE 1943.

Présidence de M. G. DUPONT, Président.

Le procès-verbal de la Séance précédente est adopté.

Sont nommés Membres de la Société :

MM. FABIANI, CASSONNET, FENEANT, FULCHIRON, HOUBLAIN, PINGET, ROLAND, DANIEL JOLY, ANTOINE, CREPON, PUSTERLA, BLYDOW, PAUL JOLY, LANOISELÉE, LOMBARD, MOUREY, SALE, STICHLIK, TRILLAT, LAROCHE, M¹¹⁰ WATTEAU, M¹¹⁰ VINNET, THIERRY, GUILLARD et VOLLA, M. BOUCHET, M¹¹⁰ MARTINEZ, MM. DE POSTIS DU HOULBEC, CAILLAT, Le Laboratoire de Chimie générale de la Faculté des Sciences de Paris.

Sont présentés pour être nommés Membres de la Société :

M. Marcel DEMENY, Essayeur de commerce, 11, rue Louis-Cogniet, Paris (17^e), présenté par MM. DELABY et CHAMPETIER.

M. Marcel PESSON, Ingénieur I. C. L., Licencié ès sciences, 5, rue Armand-Carrel, Paris (19^e), présenté par MM. POLONOVSKI et VIEILLEFOSSE.

MM. Yves LONGI, Ingénieur-Chimiste, Docteur de l'Université de Strasbourg, 4, rue de l'Abbé-de-l'Épée, Paris (5^e); André BANCAL, Ingénieur I. C. S., Licencié ès sciences, 12, rue Cuvier, Paris (5^e), présentés par MM. HACKSPILL et CHRÉTIEN.

M. Jean LEMESLE, Chargé de cours à la Faculté libre des Sciences d'Angers, 10, rue Daillère, Angers (M.-et-L.), présenté par MM. BLANCHARD et PAUL.

M. HELLEU, Assistant à l'institut du Cancer, 16 bis, avenue des Écoles, Villejuif (Seine), présenté par MM. TIFENEAU et TRUHAUT.

M. André BUSNEL, Ingénieur E. P. C. I., Chef du Laboratoire de la Parfumerie Vibert frères, 7, rue d'Amboise, Paris (2^e), présenté par MM. SAMUEL et G. CHAMPETIER.

M. André PERCINET, Docteur ès sciences, Docteur en pharmacie, 1, rue de Maître, Chambéry (Savoie), présenté par MM. CHAMBON et FROMAGEOT.

Le pli cacheté n° 884 a été déposé le 1^{er} décembre 1943 par M. R. PAUL.

La Société a reçu la thèse de doctorat en pharmacie de :

M. Jean SIÈE, *Contribution à l'étude des imines (N-p-benzène sulfamide) aldimines cycliques*, Marseille, 1943.

Sur la bis-phénéthynyl cétone;
par M^{lle} Janine CHAUVELIER.

La cétone $C_6H_5-C \equiv C-CO-C \equiv C-C_6H_5$, a été décrite pour la première fois par LIANG qui n'en signale aucune réaction, et n'a pas été étudiée depuis à ma connaissance.

J'ai constaté :

- 1° Que cette cétone donne une semicarbazone normale;
- 2° Qu'elle se condense normalement avec les organomagnésiens;
- 3° Qu'elle réagit dès la température ordinaire sur les dérivés aminés $A-NH_2$, ($A = H, R$ ou Ar) en donnant une imine $C_6H_5-C \equiv C-C \equiv C-C_6H_5$, dont la

formule monomère semble justifiée par la coloration du produit;

- 4° Que chauffée à 150° en milieu hydro-alcoolique ces imines s'hydratent et conduisent aux pyridones :



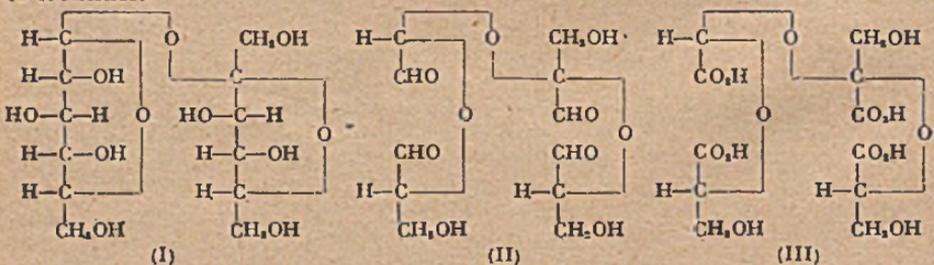
que l'on peut obtenir directement par chauffage de $A-NH_2$ avec la cétone en milieu anhydre vers 150° .

Ces résultats confirment ceux de l'étude de la dipropynyl cétone, toutefois ici, la tendance à la formation d'imines stables l'emporte sur la tendance à la cyclisation.

Oxydation periodique du saccharose;
par Paul FLEURY et Jean COURTOIS.

Une molécule de saccharose I est oxydée par trois molécules d'acide periodique, les fonctions glycol- α libres sont attaquées et il se forme une molécule d'acide formique et une d'un tétraldéhyde II.

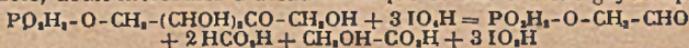
Ce dernier est oxydé par le brome en tétracide III qui a été isolé et identifié. L'hydrolyse de III rompt ses ponts oxydiques et donne naissance à deux molécules d'acide glycérique, une d'acide glyoxylique et une d'acide hydroxypyruvique, ce dernier est décarboxylé en aldéhyde glycolique. Ces divers corps ont été séparés et identifiés.



Oxydation periodique du fructose-6-phosphate;
par Jean COURTOIS et Marcel RAMET.

Le fructose-6-phosphate (ester de NEUBERG) a été préparé par hydrolyse ménagée du fructose-1,6-diphosphate et purifié à l'état de sel de strychnine.

Cet ester du fructofuranose est oxydé comme si le fructose était sous forme linéaire; il se forme l'ester phosphorique de l'aldéhyde glycolique (diosephosphate), identifié par ses caractères analytiques et son oxydation en acide phosphoglycolique qui a été isolé, deux molécules d'acide formique et une d'acide glycolique :



Recherches sur l'oxydation par l'air des sels de fer bivalent;
par André CHRÉTIEN et Raymond ROHMER.

Le problème de l'oxydation des sels ferreux par l'air, en solution acide, a pu être résolu par les auteurs grâce à une catalyse homogène. Ils utilisent à cet effet une solution d'acide acétique, tamponnée par un acétate.

L'influence de la concentration de l'acide acétique, de l'acétate, du sel ferreux, de la chaleur, du débit et de la durée de passage de l'air sur le taux d'oxydation du sel ferreux a été déterminée d'une façon systématique.

Le lactate et l'acétate de manganèse, l'acétate de vanadyle et le nitrite de sodium peuvent également servir de catalyseurs d'oxydation, mais le rendement est inférieur à celui obtenu avec une solution acétique d'acétate.

L'étude porte sur l'oxydation du chlorure, du sulfate, de l'acétate, du bicarbonate ferreux et du pyrophosphate de sodium.

Le travail détaillé sera publié aux *Annales de Chimie*.

Action du propanal sur l'éthylate de sodium.
Édification d'un squelette pyranique;
par J. DUCASSE.

Le phénomène de l'aldolisation en milieu alcalin s'arrête difficilement à l'aldol désiré. Il se forme également des composés huileux, plus ou moins condensés, appelés « résines » et qui diminuent le rendement cherché (GRIGNARD, B. 1910, 4-7, 638). J'ai pu, dans le cas du propanal, traité indifféremment par quelques alcoo-
lates de sodium, indiquer les réactions qui se produisent et montrer que les « résines » sont vraisemblablement des mélanges d'isomères où domine un diène diol de formule globale $C_{11}H_{22}O_2$ qui, par déshydratation, donne un dihydropyrane substitué.

Le butanal paraît se comporter comme le propanal.

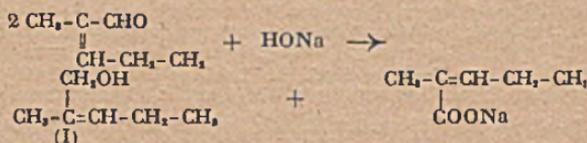
Action du propanal sur l'éthylate de sodium.

Les réactions qui se produisent sont les suivantes :

1° *Aldolisation et crotonisation* intéressant deux molécules :

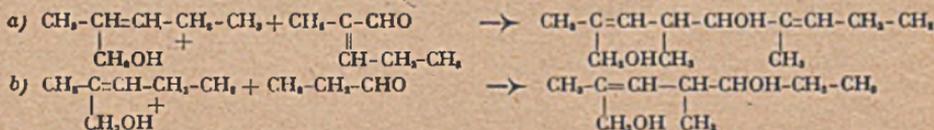


2° *Réaction de Cannizzaro* relative à l'aldéhyde acrylique ainsi formé :



3° *Condensation du type aldolique.*

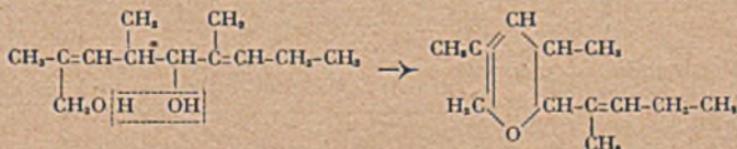
L'alcool α -éthylénique (I) se condense par l'intermédiaire d'un de ses carbones méthylénique actif soit sur l'aldéhyde α -méthyl, β -éthyl acrylique, soit en moindre quantité sur le propanal initial d'après les deux schémas :



La réaction (b) est très faible par rapport à la réaction (a).

4° *Synthèse d'un dihydropyrane substitué.*

Nous avons déshydraté le diène diol précédemment isolé, soit le diméthyl-4.6-méthylol-2-nonadiène-2.7-ol-5 suivant le schéma :



Le processus des réactions indiquées est conforme aux connaissances classiques sur l'aldolisation, la crotonisation et la réaction de CANNIZARO.

J'y ai ajouté une idée nouvelle : celle de synthèse du type aldolique étendue à la condensation d'un aldéhyde éthylénique ou non et d'un alcool éthylénique.

SÉANCE DU VENDREDI 14 JANVIER 1944.

Présidence de M. G. DUPONT, Président.

Le procès-verbal de la séance précédente est adopté.

Sont nommés Membres de la Société :

MM. DEMENY, PESSON, LONGI, LEMESLE, HELLEU, BUSNEL et TERCINBT.

Sont présentés pour être nommés Membres de la Société :

M. André MANGEOT, Assistant à la Faculté de Pharmacie, 120, rue d'Assas, Paris (6^e), présenté par MM. DELABY et PICON.

M. Jacques BEGUIN, Ingénieur-Chimiste I. C. P., 292, rue Saint-Martin, Paris (5^e); M. Jean PETIT, Ingénieur-Chimiste I. C. P., Ingénieur au Laboratoire de Recherches sur les Peintures et Vernis, Institut de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris (5^e); M. Louis BOLLINGER, Ingénieur-Chimiste I. C. P., 18, rue Saint-Sulpice, Paris (6^e), présentés par MM. DENIVELLE et CHAMPETIER.

M. Maurice TAILLADÉ, Ingénieur E. C. P. I., Assistant à l'École des Mines, 29, rue Brézin, Paris (14^e), présenté par MM. GUÉRIN et CHAMPETIER.

M. Roland GAUQUIN, Ingénieur-Chimiste E. P. C. I., 207, rue de Crimée, Paris (19^e), présenté par M^{me} BRUZEAU et M. CHARLOT.

M. Paul RICOI, Licencié ès sciences, 18, rue Juliette-Récamier, Lyon (1^{er}), présenté par MM. PARIS et COLONGE.

STANDARD FRANÇAISE DES PÉTROLES, 82, avenue des Champs-Élysées, Paris (8^e), présentée par MM. DELABY et CHAMPETIER.

M. Christian PINAZZI, Ingénieur E. P. C. I., Licencié ès sciences, Sous-Chef de Travaux à l'École de Physique et de Chimie, 47, quai de Javel, Paris (15^e), présenté par MM. DELÉPINE et DUFRASSE.

M. P. BOUNIOL, Pharmacien, 6, rue de la République, à Saint-Genest-Lerpt (Loire), présenté par MM. CATTELAIN et RAUL.

M. BRANCOURT, Docteur en pharmacie, Chef de service aux Usines chimiques des Laboratoires français, M. LINNEZ, ancien interne des Hôpitaux, Chef de service aux Usines chimiques des Laboratoires français; M. CHAUSSE, Ingénieur-Chimiste, Chef de service aux Usines chimiques des Laboratoires français, 102, route de Noisy, à Romainville (Seine), présentés par MM. PÉNAU et VELLUZ.

LABORATOIRE DES ESSAIS DE LA PHARMACIE CENTRALE DES HOPITAUX ET HOSPICES CIVILS DE PARIS, 47, quai de la Tournelle, Paris (5^e), présenté par MM. DELABY et CHARNNAT.

M. Jean KRAFT, Ingénieur-Chimiste I. C. S., Docteur de l'Université de Strasbourg, Grande-Rue, à Moutiers (Savoie), présenté par MM. PASCAL et CHRÉTIEN.

Le pli cacheté n° 885 a été déposé par les Établissements TOMBARL, le 21 décembre 1943.

Le COMITÉ D'ORGANISATION DES INDUSTRIES ET DES COMMERCE DU CAOUTCHOUC ET DE L'AMIANTE vient de créer, à titre d'essai, un prix annuel de l'Industrie du Caoutchouc d'une valeur de 50.000 francs, en vue d'encourager les travaux individuels effectués sur le Caoutchouc et ses produits de remplacement et leurs applications industrielles.

Ce prix sera décerné pour la première fois au mois de mars 1945. Demander le règlement au COMITÉ GÉNÉRAL D'ORGANISATION DE L'INDUSTRIE ET DU COMMERCE DU CAOUTCHOUC, 9, avenue Hoche, Paris (8^e).

La Société a reçu l'ouvrage suivant :

Les Éléments de la chimie, par M. G. CHAMPETIER, Maître de Recherches, Chef de travaux à la Faculté des Sciences de Paris, Albin-Michel, éditeur, Paris, 1943.

Le Secrétaire général s'exprime en ces termes :

Avec un vif regret nous venons d'apprendre le décès du Professeur Paul DUTOIT, de l'Université de Lausanne.

Né dans cette ville le 8 septembre 1873, il fut à Genève l'élève de Philippe GUYE. Reçu Docteur ès sciences dès 1893, il fut nommé Assistant et Privat Docent en 1897 au célèbre laboratoire où il fit sa thèse. En 1900, il revient à Lausanne qu'il ne devait plus quitter, occupant la chaire de Chimie physique à l'Université et assurant la Direction du laboratoire de Chimie physique et d'Électrochimie.

Ses travaux ont porté principalement sur la viscosité, la tension superficielle, la conductivité, les chaleurs de dissociation, etc... et furent publiés soit au *Journal de Chimie physique*, soit dans notre propre *Bulletin* qui eut l'honneur et la satisfaction de le compter parmi ses rédacteurs les plus assidus pendant de longues années.

Rappelons d'ailleurs qu'à deux reprises, il vint nous entretenir de ses recherches et des

travaux de son laboratoire. Une première conférence fut faite devant notre Société en 1910 sur la *volumétrie physico-chimique*, exposé des méthodes rapides d'analyse qu'il mit au point avec ses élèves DURoux, MOJOU, von WEISSK. Il nous revint en 1928 et traita d'un aspect du problème de la valence en *Chimie minérale*, où il montra savamment l'avantage qu'il y a le plus souvent à préciser les valences polaires des constituants d'une molécule minérale.

Nous n'aurions garde d'oublier le rôle important qu'il joua dans l'élaboration des Tables annuelles de Constantes et données numériques de Chimie.

Au demeurant, homme foncièrement droit, aimable, accueillant; un certain nombre parmi nous n'ont pu oublier la sympathie qu'il leur témoigna lors de la 12^e Conférence internationale de Lucerne, en août 1936, et ils pensent en ce jour que la France a perdu un grand ami.

Que sa famille éprouvée, ses disciples ainsi que nos collègues suisses veuillent bien agréer les condoléances attristées de notre Groupement.

Sur l'essence de lavandin, par M. IGOLEN.

A propos de la revendication d'antériorité de Y. R. NAVES, concernant l'étude des constituants de l'essence de lavandin (1), nous faisons remarquer que cette revendication s'appuie sur les seules lignes suivantes, que nous empruntons au texte de l'auteur: « La présence de proportions tant soit peu notables de camphre, de bornéol, de camphène, caractérise les essences de lavandin vis-à-vis de celles de lavandé (2). »

Dans une communication plus récente (3), Y. R. NAVES étudie le pouvoir rotatoire, dans des solvants différents, du camphre isolé de l'essence de lavandin.

Le fait qu'aucune donnée expérimentale n'a été apportée à l'appui de ces affirmations, nous donne le droit de ne pas les considérer comme une antériorité valable.

La présence de camphre avait été signalée par J. RIPERT (4). Notons en passant que ni SFIRAS (5) ni nous-mêmes, n'avons trouvé de camphène dans l'essence de lavandin.

(1) *Bull. bimens. Soc. Chim.*, nov. 1943, 13, 3. — (2) NAVES et ANGLA, *Ann. Chim. anal.* 1941, 23, 203. — (3) NAVES, *Felle und Seifen*, 1942, 43, 187. — (4) J. RIPERT, *Ann. Fals. Fraudes*, juin 1937, 342, 234. — (5) SFIRAS, *Parfumerie*, 1943, 1, 235.

M. le chanoine L. PALFRAY présente le travail suivant: *Sur un procédé de dosage de petites quantités d'alcools tertiaires par formylation volumétrique à froid*, par M. Sébastien SABETAY.

Si l'on fait exception de la méthode de ZEREWITINOFF (*Z. analyt. Chemie*, 1926, 68, 321). d'un emploi peu commode, il n'existe à l'heure actuelle aucune méthode permettant de doser sur de petites quantités, les alcools tertiaires. L'amiduration proposée récemment par L. PALFRAY, S. SABETAY et M^{lle} M. GARRY (*Bull. Soc. Chim. France*, 1943, 10, 131), serait d'un réel secours, mais son application n'a pas encore été généralisée. Pour le dosage de quantités un peu plus importantes d'alcools tertiaires (de l'ordre de quelques cm³), on possède l'excellente méthode de L. S. GILCHITCH (*Bull.*, 1923, 33, 1284), par formylation gravimétrique, méthode qui a rendu et rendra encore d'éminents services à l'industrie des parfums, la méthode moins exacte de V. BOULEZ (*Bull.*, 1924, 35, 419) et le procédé de A. T. FIORE (Givaudanian, déc. 1937, p. 5), qui utilise le chlorure d'acétyle, l'anhydride acétique et la diméthylaniline.

Notre nouveau procédé part de l'observation initiale de GLITCH que l'anhydride acétoformique formyle à peu près quantitativement tous les alcools: primaires, secondaires et tertiaires. La faible prise d'essai et la petite quantité de réactif employé, dont l'excédent est titré en retour, permet un dosage en série, susceptible d'être appliqué également à l'échelle semimicro- et microanalytique.

On procède de la façon suivante: 0,1 à 0,5 g (ou maximum) d'alcool (primaire, secondaire ou tertiaire) sont pesés dans de petits flacons de 2 à 2,5 cm³ de capacité, à bouchon émeri légèrement graissé et dont on vérifie l'étanchéité, puis additionnés de 1 cm³ de mélange formylant (anhydride acétoformique), qu'on colore légèrement en rose afin de faciliter le pipetage. On se sert de pipettes à un trait, telles que R. DELABY et S. SABETAY (*Bull.*, 1935, 2, 1716) recommandant pour l'acétylation pyridinée. Pour plus de sécurité, on pèse le liquide formylant, car il peut y avoir, entre plusieurs pipettées, quelques mg de différence, dont on tiendra compte; étant donné la concentration du réactif, ces quelques mg peuvent affecter le résultat de quelques pour cent. En même temps on fait une série de témoins (2 ou 3); on abandonne à la température ordinaire, sans avoir refroidi à la glace préalablement, pendant trois jours. Après avoir repesé pour s'assurer de l'étanchéité, on introduit les flacons dans un becher de 250 cm³, contenant 50 cm³ d'eau pyridinée à 4 0/0 et après avoir rincé à plusieurs reprises, on titre avec HOK alcoolique N/2 (burette à écoulement lent préalablement dégraissée par lavage au phosphate trisodique chaud). La différence entre le témoin et l'essai correspond à l'acidité fixée sous forme d'ester formique, d'où l'on déduit le taux en alcool.

Nos essais ont été effectués avec une précision de 95 0/0 et au delà, sur des alcools: tertiaires (linalol, di- et tétrahydrolinalol, terpinéol phényldiméthylcarbinol); secondaires (bornéol, menthol); primaires (alcool phényléthyle, citronello), oxyaldéhydes à OH tertiaire (hydroxycitronellal), oxyacides à CH tertiaire (acide hydroxycitronellique). Ils ont été également appliqués au dosage des alcools libres (linalol) dans les essences de bergamote (23 0/0), lavandé (43 0/0), mais dans ces cas, de même que pour les oxyacides, on doit tenir compte de l'acidité initiale.

Au moyen de ce nouveau procédé, on pourra doser, dans quelques décigrammes de liquide, et ceci de façon sélective, les alcools primaires, secondaires et tertiaires. Les primaires seront dosés par tritylation (S. SABETAY, *C. R.*, 1936, 263, 1164); les primaires et secondaires par acétylation pyridinée (R. DELABY et S. SABETAY, *loc. cit.*), et la somme: pri-

maires, secondaires et tertiaires, par formylation volumétrique. Au moyen de trois équations et de trois inconnues, on pourra déduire les pourcentages respectifs. Dans quelques cas particuliers, on pourra appliquer la formylation volumétrique au dosage de l'hydrogène actif, particulièrement dans le cas des polyalcools, contenant des hydroxytes tertiaires.

Comme dans la méthode de GLICHITCH, plusieurs autres classes de corps se formylent également: les amines primaires (essais sur l'anthranylate de méthyle) s'estérifient quantitativement. Les phénols (p. ex. isoeugénol) réagissent également, de même que les aldéhydes (*): citral (30 0/0), aldéhyde anisique (25 0/0) et aussi certaines cétones (*), α -ionone (36 0/0), méthylionone (19 0/0). Dans le cas des aldéhydes et des cétones nous croyons qu'il pourrait s'agir aussi bien d'un ester d'énol que d'un diester acétalique d'aldéhyde. Pour les ionones, nous confirmons les résultats de A. MULLER - *Dtsch. Parfümerie-Ztg.*, 1941, 27, 190), qui avait trouvé que ces corps, traités d'après GLICHITCH, se formylent.

(*) Le pourcentage en aldéhydes et cétones a été calculé en supposant qu'un seul reste formyle se fixe sur la molécule (formiates d'énols).

Sur quelques dérivés du cyclopentadiène;

par MM. S. DAVID, G. DUPONT et Ch. PAQUOT.

L'hydrogénation du cyclopentadiène par le nickel Raney, dont les auteurs ont repris l'étude, se fait en deux étapes avec formation intermédiaire de cyclopentène. De même l'hydrogénation du dimère du cyclopentadiène donne d'abord le dérivé dihydrogéné, puis le dérivé saturé.

Le chlorure de Δ_2 cyclopentényle obtenu par fixation de ClH sur le cyclopentadiène, est un excellent produit de départ pour la synthèse. Il nous a servi à préparer des corps nouveaux, ou peu connus: Δ_2 cyclopenténol, oxyde de Δ_2 cyclopentényle, nitrile Δ_2 cyclopenténique, acide Δ_2 cyclopentène carboxylique.

Sur les sels dits d'uranyle;

par Pierre JOLIBOIS.

M. GUICHARD a émis en 1924 l'hypothèse que les sels d'uranyle étaient des sels basiques. En étudiant la conductibilité et le pH de ces sels l'auteur montre dans le cas du sulfate la non existence du sel normal $(SO_4)_2U$ en solution; au contraire le sel d'uranyle est très bien déterminé en tant que sel basique.

D'autre part, au moyen des spectres infra-rouges des sels d'uranyle classiques, on aperçoit l'existence de bandes analogues à celles que donnent UO_2 , tandis que les bandes de UO , ne sont pas décelables dans ces sels.

Enfin l'électrolyse des sels d'uranyle amène à la cathode en atmosphère purlant réductrice, un dépôt de $UO_2 \cdot 2H_2O$ pur, ce qui est tout à fait conforme aux résultats obtenus antérieurement par l'auteur sur les dépôts électrolytiques; en effet il a été montré que le phénomène général de l'électrolyse concourait à la production le long de la cathode d'un oxyde de même valence que celle possédée par l'élément dans le sel dissous.

Toutes ces raisons militent en faveur de l'hypothèse de GUICHARD et portent à remplacer la notion de sels d'uranyle par celle de sels basiques d'uranium hexavalent.

Sur une préparation de l'oxyde d'azote NO pur;

par A. CHRÉTIEN et Y. LONGI.

L'hydrolyse de divers azotites métalliques obtenus par double décomposition à partir de l'azotite de sodium et du sulfate, nous a fourni une méthode nouvelle de préparation de l'oxyde d'azote NO pur.

Le sel de choix est l'azotite de fer III qui donne à 20° un dégagement régulier d'oxyde NO pouvant être prolongé pendant plusieurs jours.

La réaction revient à l'oxydation-réduction de l'acide azoteux qui est bien connue. Mais l'acide azotique formé dans cette oxydation-réduction intervient pour reformer de l'acide azoteux. Un cycle se répète avec production décroissante d'oxyde NO. Au total le volume d'oxyde d'azote NO observé est toujours 1,5 fois plus grand que celui correspondant à l'hydrolyse de l'azotite de fer III primaire.

Ainsi, 6 mol.g de NO sont libérées, au lieu de 4, par mol.g de sulfate. Et 6 mol.g d'azotite de sodium correspondent seulement à $\frac{2}{3}$ mol.g de sulfate au lieu de 1.

Méthode générale de synthèse des hydrazines symétriquement substituées;
par MM. BUU-HOI et Paul CAGNIANT.

Les auteurs décrivent une méthode qui permet d'accéder aisément à la classe intéressante des hydrazines de formule générale $RNH-NHR'$, R et R' étant soit identiques, soit différents.

Contribution à la connaissance de la tautomérie anneau-chaîne;
par MM. BUU-HOI et Paul CAGNIANT.

Les auteurs étudient par la méthode spectroscopique quelques nouveaux exemples de tautomérie anneau-chaîne. Une théorie est proposée pour interpréter les résultats obtenus.

SÉANCE DU VENDREDI 28 JANVIER 1944.

Présidence de M. G. DUPONT, Président.

Le procès-verbal de la séance précédente est adopté.

Sont nommés Membres de la Société :

MM. MANGEOT, BEGHIER, PETIT, BOLLINGER, TAILLADÉ, GAUGUIN, RICOL, PINAZZI, BOUNIOL, BRANCOURT, LIBREZ, CHAUSSÉE, KRAFT, STANDARD FRANÇAISE DES PÉTROLES, LABORATOIRE DES ESSAIS DE LA PHARMACIE CENTRALE DES HOPITAUX ET HOSPICES CIVILS DE PARIS.

Est présenté pour être nommé Membre de la Société :

LABORATOIRE DES CORPS GRAS DE BELLEVUE, 1, place Aristide-Briand, Bellevue (S.-et-O.), présenté par MM. ANDRÉ et LAURENT.

Le pli cacheté n° 607 déposé le 10 février 1933 par M. FLEURET a été réenregistré le 15 janvier 1944 sous le n° 886.

Le pli cacheté n° 629 déposé le 14 novembre 1933 par la Société PROGIL a été réenregistré le 28 janvier 1944 sous le n° 887.

Structure des solutions de savons par D. DERYCHIAN ET F. LACHANPT.

On cherche à donner une explication d'ensemble cohérente du comportement et des principales propriétés des savons à l'état de solution, depuis les grandes dilutions jusqu'aux phases concentrées optiquement anisotropes. Elle est basée sur un ensemble de faits accumulés depuis une trentaine d'années (MC BAIN, LOTTERMOSE, HARTLEY, EKWALL, etc.), complété par des déterminations récentes de STAUFF au moyen de la diffraction des rayons X. On a fait également appel aux connaissances sur la structure moléculaire et cristalline des corps gras, sur les états mésomorphes (cristaux liquides) et sur les changements d'états dans les couches monomoléculaires.

Définition des différentes phases correspondant à divers domaines de concentration. Mécanisme du passage de la dispersion moléculaire à la solution micellaire isotrope. Dimension et forme de la micelle. Structure des phases concentrées : arrangement réciproque des micelles et de l'eau, explication de l'anisotropie. Signification et importance fondamentale de la température de clarification des savons (point de KRAFFT). Mécanisme de la gélification et de la coagulation.

Relations entre l'oxydabilité et la structure en milieu acide, par M. PETIT.

Nous avons eu pour but d'établir les relations existant entre la vitesse d'oxydation et la structure, en milieu acide minéral fort, d'acides, cétones et alcools tertiaires ne contenant que des chaînes normales et saturées en série grasse, phénylées en série aromatique, ces

corps pouvant être considérés comme des dérivés plus ou moins substitués de l'acide carbonique doivent, avec de tels substituants, résister au maximum à l'oxydation. Celle-ci s'effectue par un mélange phospho-chromique en présence d'anhydride acétique comme solvant. Les résultats sont traduits par des courbes obtenues en portant en abscisse le temps et en ordonnée le nombre d'atomes d'oxygène fixé.

Les corps étudiés sont :

1° Les acides gras normaux jusqu'en C¹⁸ et les acides benzoïques phényl- et diphenyl acétiques;

2° Les cétones méthylées grasses (jusqu'à la méthyl nonyl cétone), et en série aromatique la méthyl benzyl cétone, l'acétophénone et la benzophénone;

3° Les alcools tertiaires diméthylés et diphenylés (des termes en méthyl jusqu'aux termes en butyl) et les diméthyl-phényl et -benzyl carbinols.

Les résultats généraux obtenus peuvent se résumer ainsi :

L'oxydabilité croît :

1° (Sauf pour les alcools tertiaires diphenylés) avec la longueur de la chaîne. Il est possible, par exemple, d'isoler l'oxydation d'un acide en Cⁿ⁺¹ en laissant inattaqué l'acide en Cⁿ (de même pour les cétones grasses);

2° Avec le nombre de groupements phényl. C'est ainsi que l'acide phényl acétique est oxydé moins vite que l'acide diphenyl acétique, le phényl diméthyl carbinol moins vite que le diphenyl méthyl carbinol;

3° Avec la position du groupement phényl, c'est ainsi que le groupement benzyle apporte une grande instabilité.

Le fait que les facteurs généraux augmentant la mobilité de l'hydrogène font croître l'oxydabilité mettent en évidence les liens réunissant ces effets. Une grande mobilité correspondant à une grande oxydabilité.

La discussion du mécanisme basée sur les résultats de SIMON et de POLONOWSKI, aussi bien que la détermination du nombre d'atomes d'oxygène fixés par les corps, et la considération théorique du voisinage d'une forte charge électro-négative auprès du carbone du groupement fonctionnel, indiquent que la position de l'hydrogène mobile est en α et non en β ou en ω comme on le voit en biologie, c'est-à-dire en milieu neutre.

L'oxydation est déterminée en vitesse et en position par un effet polaire.

L'oxydation serait soit une α hydroxylation primaire suivie d'une oxydation et d'une dégradation du corps α cétonique ainsi formé, soit la coupure oxydante immédiate d'une double liaison (carbone éthylénique pour un alcool tertiaire, énoï pour une cétone et un acide, qui serait dans ce dernier cas un éné-diol ou hydrate de cétène).

La vitesse d'hydroxylation ou de formation de la double liaison étant la réaction la plus lente, réglerait la vitesse globale.

Pour les alcools diphenylés, au contraire, l'oxydabilité est extrêmement élevée en valeur absolue, mais elle décroît avec la longueur de la chaîne. Ce résultat s'explique aisément par une déshydratation immédiate, la vitesse d'oxydation étant celle de l'éthylénique lui-même et non plus celle de sa formation. L'hydrogène en α (effet polaire) étant éliminé par déshydratation, l'effet stérique paraît seul alors. La vitesse d'oxydation en général est la résultante de ces deux effets antagonistes.

Le fait que les oxydations, déshydratation et parfois dégradation peuvent s'expliquer par une même cause initiale (H en α) suggère que les variations de vitesses doivent obéir de façon identique aux mêmes variations de structure (les corps les plus oxydables étant les plus déshydratables, etc...).

En résumé, la vitesse d'oxydation est la résultante de deux effets antagonistes. L'effet polaire étant dans ces conditions de milieux particulièrement prépondérant.

L'oxydation est déterminée en vitesse et en position par un hydrogène mobile en α par rapport au groupement fonctionnel.

Procédé de détection des vapeurs de trichloréthylène et d'autres dérivés chlorés de l'acétylène et du méthane employés comme solvants, par Léonce BARBÉ, présenté par M. le chanoine PALFRAY.

Nous avons étudié dans deux communications récentes (1), les propriétés de liquescence du camphre et du mélange camphre-naphtalène qui permettent de déceler la présence dans l'air de nombreux solvants volatils, présents dans l'air même en quantités minimales.

Parmi ces solvants, le trichloréthylène est un des plus usités dans de nombreuses industries. Le personnel soumis à son action est exposé aux risques d'intoxication par suite de l'incapacité dans laquelle on se trouve, de déceler des quantités très faibles, mais cependant dangereuses.

Nous avons pensé qu'il était du plus grand intérêt de ne pas attendre plus longtemps le degré d'avancement de nos recherches sur la détection du trichloréthylène, et autres dérivés chlorés par le mélange camphre-naphtalène.

Nous avons étudié un autre procédé de détection, limité au trichloréthylène et autres produits chlorés dérivant de l'acétylène et du méthane (respectivement,

(1) L. BARBÉ, *Bull. Soc. Chim.*, 1943, 10, 506; L. PALFRAY et L. BARBÉ, *Bulletin bimensuel de la Soc. Chim.* Décembre 1943, n° 13, p. 4.

tétrachloréthane, trichloréthylène, perchloréthylène et chlorure de méthylène, chloroforme, tétrachlorure de carbone).

Voici la méthode très *sensible* et très simple que nous préconisons :

On fait passer l'air à examiner (chargé du trichloréthylène ou autres) dans un tube de quartz de 15 à 20 centimètres de long, de 1 centimètre de diamètre, et 1 millimètre d'épaisseur. Ce tube est chauffé aux environs de 800°, soit par le gaz, soit par résistance électrique. L'air est aspiré et, à la sortie du tube, vient barboter dans une fiole de 150 cm³ renfermant 100 cm³ d'une solution de nitrate d'argent à 1 g par litre (1/1.000). Toute trace de trichloréthylène dans l'air se dissocie et il se forme du chlorure d'argent qui s'accuse nettement, depuis le louche jusqu'au précipité.

Nous avons fixé la durée d'épreuve à 5 minutes et en opérant avec un débit d'air constant les quantités contenues dans l'air ne s'ajoutent que dans des limites bien déterminées.

Non seulement on peut déceler qualitativement toute trace dans l'air de trichloréthylène ou autre dérivé chloré, mais on peut également être fixé quantitativement par examen comparatif au néphélémètre.

Nous avons ainsi décelé très nettement en 5 minutes des quantités de 0,5 mg à 0,6 mg (0,000.5 g à 0,000.6 g) par litre d'air.

Or, d'après les recherches de K. B. Lehmann, le seuil de perceptibilité olfactive, sans action toxique durant 30 minutes est de 0,9 mg par litre d'air (0,000.9 g par litre) (T. V., p. 64, *Les solvants industriels*, par René Fabre, Hermann et C^{ie}, Paris, 1942).

Nous pouvons donc affirmer que nous pouvons déceler utilement des quantités de trichloréthylène bien avant la limite de toxicité.

Nous nous permettons de souligner que le caoutchouc ayant une grande affinité pour le trichloréthylène et les solvants similaires, il est nécessaire de limiter son usage au strict minimum.

Avant chaque expérience, il est nécessaire de vérifier l'absence de toute trace de Cl ou de ClH dans l'air.

SÉANCE DU VENDREDI 11 FÉVRIER 1944.

Présidence de M. G. DUPONT, Président.

Est nommé Membre de la Société : Le LABORATOIRE DES CORPS GRAS DE BRILLEVEUE.

Sont présentés pour être nommés Membres de la Société :

M. Félix LACHAMPT, Directeur du Laboratoire de Recherches de la Société « Mon Savon », 16, rue de Cernay, Franconville (Seine-et-Oise), présenté par MM. MEUNIER et DERVICHIAN.

M^{lle} Françoise MAHN, Ingénieur-Chimiste I. C. P., 89, rue La Fayette, Paris (9^e), présentée par MM. F. TROMBE et M. FOEX.

Les plis cachetés suivants ont été déposés à la Société : le n° 888 par M. DEMENY, le 1^{er} février, le n° 889, par M. RICOL, le 6 février.

La Société a reçu la thèse de Doctorat ès Sciences physiques de M. Ch. PAGOOT, agrégé, préparateur à l'École Normale supérieure : « *Auloxydation et oxydation par l'oxygène catalysée par les phthalocyanines des carbures éthyléniques et benzéniques*, Paris, 1943.

Dosage des corps organiques au moyen de la spectrographie Raman, [par Ph. TRAYNARD.]

Une méthode de dosage basée sur l'intensité d'une raie Raman caractéristique du corps en étude a été mise au point. Son application a été faite à des mélanges synthétiques de pinène et de divers corps, puis au mélange naturel de pinène et de nopinène qui constitue le pinène de Bordeaux.

Une autre série de mesures a été faite sur des mélanges de benzène et de toluène. On conçoit l'intérêt qu'une telle méthode présente pour l'étude des mélanges d'isomères — isomères *cis-trans*, isomères éthyléniques — que seule la spectrographie Raman permet d'analyser facilement.

L'interaction des corps éthyléniques et du caoutchouc,
par Jean LE BRAS et Patrice COMPAGNON.

L'hydrocarbure caoutchouc est un composé éthylénique; comme tel, il doit être capable de réagir avec les corps oléfiniques à double liaison active, notamment ceux qu'on a coutume d'appeler « vinyliques ». De fait, on a trouvé que l'anhydride maléique, le nitrile acrylique, l'acide acrylique, entre autres, pouvaient se combiner à l'hydrocarbure caoutchouc. Cette addition est réalisable dans des conditions opératoires diverses: soit dans la masse même du caoutchouc, soit en solution, soit enfin en émulsion, c'est-à-dire au sein du latex.

Après avoir exposé les arguments prouvant que cette combinaison est effective, on fait un certain nombre de remarques générales sur les propriétés des produits fournis par les diverses modalités de la réaction et on émet quelques hypothèses sur leurs configurations.

Les bases électrochimiques du mécanisme des transformations réversibles des colorants hydroxylés du triphénylméthane,
par P. RUMPF.

La théorie électrochimique des sels complexes de carbénium permet de prévoir l'ordre de grandeur des multiples constantes de dissociation des colorants hydroxylés du triphénylméthane. A partir de ces constantes et des propriétés connues des solvants usuels, on évalue aisément le pourcentage de chaque forme en équilibre, dans des conditions déterminées, pour le *p*-hydroxytriphénylcarbinol et la benzaurine, pour les phtaléines et sulfones-phthaléines, leurs dérivés bromés, alcoylés...

Dès 1935 (*), ont été esquissées les grandes lignes de cette interprétation qui sera développée dans une série de mémoires dont les trois premiers sont en cours d'impression au *Bulletin*. La théorie électrochimique s'applique à tous les colorants ionogènes qui possèdent un atome de carbone, d'oxygène ou d'azote coordinativement désaturé. Elle fournit en particulier une explication cohérente de l'ensemble des résultats des importants travaux expérimentaux relatifs à l'absorption visible et ultra-violette des dérivés hydroxylés du triphénylméthane.

A propos de la communication de M. RUMPF, M^{me} RAMART donne les précisions suivantes:

L'ensemble des résultats obtenus au cours de ses recherches sur les relations entre la structure des dérivés du triphénylméthane et leurs spectres d'absorption lui a permis d'établir que:

1^o Aucune des théories émises jusqu'ici afin d'expliquer la couleur des dérivés hydroxylés (et aminés) du triphénylméthane ne peut être regardée comme générale et certaines d'entre elles sont à écarter. Il en est ainsi en particulier de l'hypothèse selon laquelle la coloration intense des benzaurines, phthaléines, fluorescéines... n'apparaît que lorsque ces substances ont la structure de sels complexes, dans le sens de Werner, et que le radical carboné situé à l'intérieur de la parenthèse joue le rôle d'un ion (FIERTZ, HANTZSCH, KEHRMANN, WILLSTATTER, LIFSCHITZ, DILTHEY et WIZINGER...).

Or, pour ne citer que cet exemple, il a en effet été constaté que le sel alcalin coloré d'un dérivé hydroxylé du triphénylméthane qui, d'après les auteurs précédents, aurait la structure d'un sel complexe, a dans certains cas un spectre identique à celui de son ester qui, en milieu neutre, ne peut prendre une telle structure.

2^o La présence de charges électriques (ions libres, dipôles, ions mixtes...) sur certains atomes ne modifie pas sensiblement les propriétés de ces atomes en tant que chromophores.

Ce que l'on peut, semble-t-il, raisonnablement admettre, c'est que ces charges sont susceptibles de provoquer par attraction (ou par répulsion) des éléments ou des radicaux présents à l'intérieur d'une molécule, soit une modification dans les orbitales électroniques de certains atomes (déformation des angles valentiels, relâchement de certains électrons de valence), soit encore un changement dans la configuration spatiale de la molécule, changement ayant pour conséquence une variation dans le couplage des chromophores présents.

Ces considérations seront développées et discutées dans une prochaine séance.

(1) P. RUMPF, *Ann. Chim.* (11), 1935, 3, 327-442; *Bull. Soc. Chim. Fr.* (5), 1935, 2, 882-84.

Société Chimique de France. — Section de Clermont-Strasbourg

SÉANCE DU 29 MAI 1943.

Présidence de M. P. CORDIER, président.

Spectre Raman des systèmes conjugués.

M. A. KIRRMANN rappelle l'effet bien connu d'abaissement que subit la fréquence caractéristique d'une double ou triple liaison lorsqu'elle se trouve en position conjuguée avec une autre liaison multiple. Le fait n'est pourtant général que lorsque l'une des liaisons est éthylénique, l'autre étant quelconque. Quand les liaisons multiples sont dissymétriques toutes les deux (α -dicétones, oxalates, cyanogène), il y a habituellement augmentation de fréquence (L. PIAUX, *Ann.*, 1935, 4, 207.)

M. KIRRMANN propose d'interpréter ces faits par la notion de mésomérie (dans le sens d'ARNDT et EISTERT):



Il en résulte une diminution de ce que PAULING appelle le caractère de double liaison. Cela implique un affaiblissement de la liaison, donc un abaissement de la fréquence Raman. Mais cette mésomérie ne peut pas se produire lorsque la nature de l'atome A s'oppose à la formation d'une charge positive (oxygène dans les α -dicétones). Il ne subsiste alors que l'effet induit et l'effet de champ que peut exercer A sur la liaison C = D. Cette influence doit être identique à celle que subissent les aldéhydes α -halogénés, c'est-à-dire une exaltation de fréquence.

Le contrôle expérimental a été réalisé par un système conjugué sans liaison éthylénique, mais pouvant quand même présenter la mésomérie: les azines.



La fréquence de base a été déterminée par l'hydrazone $(CH_3)_2C=N-NH_2$; elle est de 1.650 cm^{-1} . La cétazine $(CH_3)_2C=N-N=C(CH_3)_2$ a donné 1628, l'aldazine $CH_3-CH=N-N=CH-CH_3$, 1623.

Etude des têtes de benzol.

M. E. SAITO communique les résultats d'une étude sur les têtes de benzol. En plus des méthodes classiques, il a utilisé la spectrographie Raman qui a pu déceler certains composés qui ne semblent pas avoir été signalés jusqu'ici. Ces têtes ont été soumises à une distillation préliminaire pour recueillir les produits passant avant le benzène. Ces derniers ont été soumis à quatre tours de distillation fractionnée, puis étudiés par des méthodes physiques et chimiques. Voici les résultats obtenus:

Fraction	0°-5°	butane, butène-2 et butadiène (traces).
—	31°-32°	pentane- <i>n</i> , pentène-2 <i>trans</i> et <i>cis</i> , pentène-1, acétone, acétaldéhyde,
—	39°-40°	
—	62°-64°	sulfure de carbone, cyclopentane, cyclohexane, pentyne-2.
—	69°-70°	
—	62°-64°	hexène-1, hexane- <i>n</i> , isohexanes, cyclohexane, méthylcyclopentane.
—	69°-70°	

Le cyclohexane et le méthylcyclopentane ont été décelés par le spectre Raman dans la fraction 68°-70° qui a été traitée d'abord par l'acide sulfurique de concentration 83 0/0 pour éliminer les éthyléniques et 98 0/0 pour éliminer le benzène. Dans les carbures saturés restants, ces cyclanes ont une concentration d'environ 20 0/0 d'après une mesure de la T. C. D. On a pu calculer approximativement les pourcentages des produits non-benzéniques suivants: butadiène, acétaldéhyde, traces; butane-*n*, butène-2, 2 0/0; acétone, 2 0/0; pentènes (cycliques et acycliques), 20 0/0; pentanes, 23 0/0; CS_2 , 13 0/0; hexènes, 9 0/0; hexanes, 24 0/0; cyclohexane et méthylcyclopentane, 6 0/0.

Le résultat le plus frappant de cette étude a été la mise en évidence de composés cycliques saturés et non saturés et d'un carbure acétylénique.

Sur quelques antimoniooxalates alcalins,
par MM. VOLMAR et GÄTTELMANN.

M. DUQUÉNOIS a déjà signalé que seul de tous les diacides, l'acide oxalique peut s'unir directement à Sb_2O_3 en donnant, comme les acides alcools α des complexes analogues aux émétiques.

Ces complexes antimoniooxaliques ont déjà été signalés par BUSSY, PÉLIGOT, SOUCHAY, LENSSEN et BIERBRAUER, qui les ont en général considérés comme des sels doubles d'antimoine et de métaux alcalins.

Reprenant la technique indiquée par MM. VOLMAR, BETZ et DUQUÉNOIS, nous avons fait réagir directement à l'ébullition Sb_2O_3 sur des solutions de concentrations diverses d'acide oxalique et d'oxalates et nous sommes arrivés aux résultats suivants :

L'acide oxalique et les oxalates acides fixent directement Sb_2O_3 ; les courbes obtenues en fonction de la salification sont analogues à celles obtenues avec les acides alcools et présentent comme ces dernières un maximum; mais la position de ce maximum varie avec la concentration et se rapproche de l'acidité quand la dilution augmente, ce qui nous montre que plus un antimoniooxalate est salifié, plus il est facilement hydrolysable et plus il est nécessaire pour l'obtenir d'opérer en solution concentrée.

Nous plaçant dans les meilleures conditions indiquées par ces courbes, tant au point de vue du rapport acide-base que de la concentration des solutions, nous avons pu isoler à l'état cristallisé :

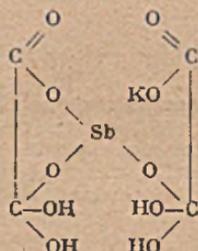
- 1° Un oxalate acide d'antimoine C_2O_3SbH très peu soluble, non hydrolysable;
- 2° Un antimoniodioxalate monopotassique $(C_2O_3)_2SbK, H_2O$ hydrolysable;
- 3° Un antimoniotrioxalate dipotassique $(C_2O_3)_3SbK_2, 2H_2O$ hydrolysable;
- 4° Un antimoniotrioxalate tripotassique $(C_2O_3)_3SbK_3, 4H_2O$ hydrolysable.

La réaction étant toujours limitée, les composés sont très difficiles à purifier; ils ont tendance à cristalliser avec une ou plusieurs molécules d'oxalate acide ou d'oxalate neutre, ce qui explique le grand nombre de complexes antimoniooxalique qui ont été signalés.

Ces complexes sont très différents de ceux que donne l'acide oxalique et les oxalates avec les oxydes de fer, d'aluminium et de chrome; leurs formules ne sont nullement comparables, leurs propriétés sont différentes; les uns sont de véritables sels doubles, tandis que les autres se rapprochent des émétiques.

Pour expliquer leur constitution, conformément aux règles énoncées par DUQUÉNOIS, il nous faut admettre que l'acide oxalique se comporte, vis-à-vis de Sb_2O_3 , non comme un diacide, mais comme un dérivé alcool α , l'un au moins de ces carboxyles réagissant sous la forme de carberine.

La formule de l'oxalate acide d'antimoine dioxalate monopotassique serait donc, dans cette hypothèse :



qui peut, à l'état solide, perdre H_2O .

Sur un antimonioglyoxylate alcalin,
par MM. VOLMAR et GÄTTELMANN.

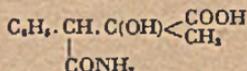
L'acide oxalique donnant avec Sb_2O_3 des complexes analogues aux émétiques, dans lesquelles un des carboxyles au moins se trouve dans la forme carberine, et M. DUQUÉNOIS ayant constaté que l'acide pyruvique donne avec Sb_2O_3 une réaction analogue, nous avons recherché si l'acide glyoxylique qui réagit lui aussi en solution sous la forme d'hydrate d'aldéhyde $\begin{array}{c} \text{HO} \\ \text{HO} \end{array} > \text{CH-COOH}$ n'est pas susceptible de se combiner également avec Sb_2O_3 .

Nous avons opéré comme dans le cas de l'acide oxalique et nous avons obtenu, en fonction de la salification, une courbe présentant un maximum correspondant à peu près au mélange équimoléculaire d'acide et de sel.

acétique à chaud, on obtient le composé azoté signalé précédemment avec une plus forte proportion d'anhydride phénylméthylmaléique.

L'hydrolyse par l'eau seule peut être réalisée à 100° et donne naissance uniquement à l'anhydride phényl-méthylmaléique.

Traité par l'acide sulfurique concentré à 0°, le semi-nitrile phényl-méthylmaléique se dissout avec une légère décomposition; par précipitation par l'eau on isole l'amide acide alcool correspondant au nitrile de formule :



F = 220° avec décomposition. Sous l'action des alcalis à chaud cet amide acide-alcool donne naissance à de l'ammoniaque, à l'acide pyruvique et à l'acide phénylacétique. L'action de l'acide chlorhydrique en milieu acétique conduit également, comme dans le cas du nitrile, au produit azoté qui semble donc un terme intermédiaire entre l'amide alcool et le diacide éthylénique.

SÉANCE DU 10 JUILLET 1943.

Présidence de M. P. CORDIER, Président.

Sur les équilibres dans le système Cl₂Cd-ClNa-H₂O entre 60° et 100°, et sur une modification de la méthode des restes appliquée en système ternaire; par H. HERING.

Une modification de la méthode des restes a été mise en œuvre. Elle consiste à introduire dans les mélanges soumis à l'agitation au thermostat, en plus des constituants normaux, de petites quantités d'un corps (BrO₂Na) susceptible de passer entièrement en solution, facile à doser avec précision, et ne formant pas de cristaux mixtes avec le corps de fond. Le dosage de ce corps dans la solution et dans le reste permet de connaître la quantité de solution renfermée dans le reste, et par là de calculer directement la composition du solide à partir de celle de la solution et du reste. Cette méthode a sur le procédé classique l'avantage de donner la composition du solide par une seule expérience, avec une précision ordinairement beaucoup améliorée; elle seule permet d'aborder la question de l'hydratation des cristaux mixtes lorsqu'on ne peut les séparer quantitativement des solutions qui leur donnent naissance.

J'ai utilisé cette méthode dès juillet 1939, et n'ai eu connaissance qu'ultérieurement d'une publication de BASSETT, HENSHALL et SERGEANT (*Journ. chem. Soc.*, 1939, 657) dans laquelle elle se trouve appliquée selon des modalités légèrement différentes.

L'étude du système Cl₂Cd-ClNa-H₂O, faite antérieurement entre 19°3 et 60°, en collaboration avec M^{lle} ADOLFF (*C. R.*, 1934, 198, 1770) a été poursuivie vers les hautes températures jusqu'à 100°. L'isotherme de 100° comprend quatre branches relatives, pour les sels simples, à Cl₂Cd, H₂O et à ClNa. Les deux sels doubles sont: l'un Cl₂Cd, ClNa, H₂O, connu par l'étude antérieure; sa solubilité est congruente. L'autre est Cl₂Cd, 2 ClNa, XH₂O, lui aussi recristallisable dans l'eau; il est connu aux températures inférieures à l'état de trihydrate.

Les restes, selon la méthode classique, avaient fait croire que ce sel double était anhydre en présence de solutions à 100°. Aucun phénomène de transition n'ayant été découvert, l'application de la nouvelle méthode des restes a montré à la fois que le sel reste hydraté, et qu'il forme des cristaux mixtes en dissolvant du chlorure de cadmium. Toutefois le trihydrate subit à 100° une déshydratation partielle en présence de solution; les valeurs trouvées pour α ont été comprises entre 2,7 et 2,6 H₂O.

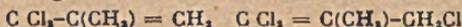
Ce dernier résultat est rapproché de ceux obtenus en maintenant le même sel double à température fixe dans un courant d'air saturé d'eau à 18° jusqu'à constance de poids; les hydratations ont été $\alpha = 2,81$ à 35°; 2,76 à 40°; 2,72 à 45°. Une partie de l'eau d'hydratation paraît donc liée à la manière de celle d'un zéolithe.

L'étude de la variation des solutions constantes a confirmé l'absence de tout changement de phase dans l'intervalle 60°-100°.

Études sur les halogénures allyliques trichloro-1, 1,3-propène-1;

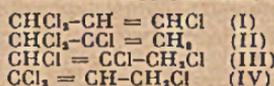
par MM. KIRRMANN et KRÉMER.

MM. KIRRMANN et KRÉMER ont préparé ce corps IV, afin de le comparer à son isomère V, le trichloro-1.1.1, propène-2. Ce dernier avait été étudié par RENN (*Bull.*, 1938, 5, 11), qui avait constaté la surprenante stabilité de ce corps, pour qui on s'attendait pourtant à une transposition allylique, par analogie, entre autres, avec son homologue :



Le trichlorure IV a été obtenu par action de la soude sur le tétrachlorure $CHCl_2-CHCl-CH_2Cl$, déjà connu.

La réaction pouvait former les isomères suivants :



Il faut leur ajouter $CCl_2-CH = CH_2$ (V), qui pouvait provenir de (IV) par transposition allylique. Les isomères II et III sont reliés entre eux par la même possibilité de transposition, alors que I ne peut pas la présenter.

Le produit obtenu bout à 131°, ce qui exclut les isomères III et V, déjà connus. ($E_b = 142^\circ$ et 115°).

Les formules I et II sont éliminées par l'étude chimique. L'action de l'acétate de sodium sur le trichlorure donne une acétine, dont la saponification conduit à un alcool dichloré (phényl-uréthane, $F = 52^\circ$). Ce même alcool s'obtient par hydrolyse alcaline directe. Or l'hydrolyse de I ne pourrait donner qu'une aldéhyde monochlorée. Il fournirait également, par réaction normale, un aldéhyde, mais sa transposition pourrait conduire à l'acétine et à l'alcool correspondant à III. L'acétine obtenue s'est montrée différente de celle de structure III. Ainsi la formule IV est démontrée.

Elle est confirmée par les spectres Raman. La fréquence éthylénique du trichlorure est de 1.622 cm^{-1} , légèrement abaissée par rapport au dichlorure $CCl_2 = CH-CH_2$ (1628). Cette différence est normale pour le remplacement du groupe $-CH_2$ par $-CH_2Cl$. Le changement de fréquence pour l'acétine (1629) et pour l'alcool (1626) correspond à celui de la série allylique simple (chlorure d'allyle 1644, acétine 1649, alcool 1645).

Il confirme donc l'absence d'une transposition éventuelle du chlorure II vers l'acétine III.

Enfin, nous avons attaqué par ClH l'alcool dichloré. Le composé obtenu a été le trichlorure initial IV, identifié par son spectre Raman. Ainsi on ne rencontre aucune manifestation de transposition allylique entre les types IV et V.

Synthèse d'hydantoïnes disubstituées à fonction éther-oxyde;

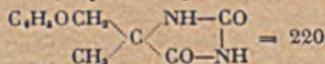
par MM. D. GAUTHIER et FEBVRE.

L'excellente méthode de synthèse des hydantoïnes disubstituées à partir des aldéhydes et des cétones indiquées à la fois par SLOTTA, BEHNISCH, SZYSZKA (*D. Ch. G.*, 1934, 67, 1529-1535), BUCHERER et STEINER (*J. Prakt. Chem.*, 1934, 140, 291-316) et BUCHERER et LIEB (*J. Prakt. Chem.*, 1934, 141, 5-43) permettait-elle d'obtenir des hydantoïnes avec le groupement $ROCH_2-$ ou $ArOCH_2-$? Tel est le but de notre étude.

La technique utilisée a été la suivante :

1 mol. de $ArOCH_2COCH_3$, dissoute dans alcool à 50 0/0 est additionnée d'une solution aqueuse renfermant 1 mol. CNK et 1 mol. $CINH_3$. Le mélange des deux solutions est accompagné d'un léger dégagement de chaleur. Après 1 demi-heure d'agitation à froid, on ajoute 2 à 3 mol. $CO_2(NH_4)$, solide et on maintient au bain-marie à $50^\circ-60^\circ$ pendant 4 heures; vers la fin on atteint 90° , ce qui permet d'éliminer une partie de l'alcool. Par refroidissement une abondante cristallisation se produit, on essore les cristaux on les lave à l'eau et on les fait recristalliser par refroidissement de leur solution dans l'eau bouillante, ou de leur solution alcoolique.

A partir de $C_6H_5OCH_2COCH_3$, on a obtenu avec un rendement de 75 0/0 des cristaux lamellaires fondant à $140^\circ-142^\circ$, solubles dans l'alcool, l'acide acétique, la soude, l'eau chaude, peu soluble dans l'eau froide. Le dosage d'azote a donné 12,70 0/0 au lieu de 12,727 0/0 pour l'hydantoïne correspondante :



La cryoscopie dans $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ a fourni un poids moléculaire de 229.

Cette hydantoïne ne donne pas de coloration avec Cl_2Fe .

Elle se dissout à froid dans SO_2H_2 concentré avec faible coloration et dans le réactif de Liebermann avec une coloration rouge foncé.

A partir de la thymyloxyacétone $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$, on a obtenu avec un rendement de 55 0/0 des cristaux fondant à $164^\circ\text{--}165^\circ$, possédant une légère odeur de thymol et les mêmes solubilités que l'hydantoïne précédente, sauf une faible solubilité dans l'eau chaude.

Nous continuons l'étude de ces dérivés, qui peuvent être intéressants par leurs propriétés pharmacodynamiques.

Les cétones $\text{ArOCH}_2\text{COCH}_3$ utilisées ont été obtenues par action directe de $\text{CH}_2\text{Cl.COOCH}_3$ sur le phénate de potassium fondu. La réaction se fait immédiatement avec dégagement de chaleur. ClK se dépose. On traite par l'eau, puis par HONa 20 0/0 pour éliminer l'excès de phénol on extrait à l'éther, sèche sur SO_2Na anhydre, distille l'éther et rectifie dans le vide.

Le rendement est de 30 0/0 par rapport à la chloracétone.

Le rendement est le même, si on ajoute le ArOK solide dans la chloracétone à l'ébullition.

En milieu alcoolique, la réaction est lente et le rendement du même ordre. En présence de pyridine, rendement médiocre et résines abondantes.

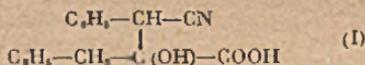
La phényloxyacétone est un liquide huileux qui bout à $138^\circ\text{--}140^\circ$ sous 35 mm et dont la semicarbazone fond à $171^\circ\text{--}172^\circ$.

La thymyloxyacétone passe à $160^\circ\text{--}162^\circ$ sous 30 mm et sa semicarbazone fond à $176^\circ\text{--}177^\circ$.

Sur le semi-nitrile phényl-benzylmalique;

par MM. P. CORDIER et J. MOREAU.

Au cours d'une étude antérieure, M. P. CORDIER (1) a montré que le cyanure de benzyle se condense en milieu alcalin et hydro-alcoolique avec l'acide phénylpyruvique pour donner le semi-nitrile phénylbenzylmalique (I) :



il a indiqué que le meilleur rendement de la réaction est obtenu en utilisant le carbonate de potassium comme agent de condensation.

I. — M. P. CORDIER a repris avec M. J. MOREAU l'étude de cette condensation; l'examen du comportement de l'agent alcalin a permis d'établir les faits suivants :

a) La condensation du cyanure de benzyle avec l'acide phénylpyruvique se fait avec un rendement de plus de 50 0/0 à la température ordinaire en présence de carbonate de potassium (concentration moyenne 5 0/0), on obtient ainsi le semi-nitrile phényl-benzylmalique (I) déjà décrit, ce composé se décompose lentement à parti de 165° et fond nettement à 200° ;

b) La condensation effectuée en présence de pipéridine donne également avec un rendement moyen de 25 0/0 le même semi-nitrile (I);

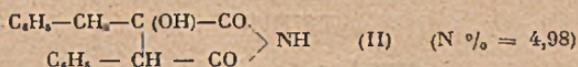
c) La condensation réalisée en présence de potasse (concentration moyenne 3 0/0) à la température ordinaire a permis l'obtention de deux composés; l'un qui est celui précédemment décrit, l'autre ($F = 158^\circ$), séparé du premier par sa différence de solubilité dans le benzène où il est légèrement soluble à froid.

Ces deux composés présentent la même composition centésimale et le même poids moléculaire. Le rendement total dans ces conditions est de 22 0/0 en moyenne, soit 18 0/0 pour le premier, 4 0/0 pour le second.

Ces deux corps semblent être les deux stéréoisomères racémiques prévus par la théorie. Ils sont décomposables en milieu alcalin concentré à froid, dilué à chaud, avec régénération de cyanure de benzyle et du sel alcalin de l'acide phénylpyruvique.

L'étude de l'action de l'acide chlorhydrique en milieu acétique à 100° a montré un comportement très différent des deux corps; le composé $F = 200^\circ$ donne naissance à l'anhydride phényl-benzylmaléique ($F = 74^\circ\text{--}75^\circ$), ainsi qu'il avait été antérieurement décrit (1), le composé $F = 158^\circ$ donne naissance, dans les mêmes conditions, à un composé azoté ($F = 161^\circ$); ce corps présente une réaction faiblement acide, il est insoluble dans les solutions de carbonates alcalins à froid, soluble rapidement dans les solutions alcalines diluées de soude ou de potasse et précipité à nouveau inaltéré par acidification. Très stable en milieu acide le corps en question est décomposé en milieu alcalin à chaud avec dégagement d'ammoniaque et formation d'acide phénylpyruvique. Le comportement de ce composé, la proportion

d'azote trouvée analytiquement (4,8 0/0) motivent en faveur d'une structure imidée répondant à celle de l'imide phényl-benzylmalique (II) :

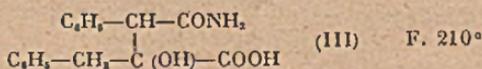


II. — Il a été indiqué antérieurement (1) que sous l'action de l'acide chlorhydrique en milieu acétique à chaud, le semi-nitrile phényl-benzylmalique (I) donne naissance à l'anhydride phényl-benzylmalique, cette transformation peut être réalisée avec l'acide acétique seul à 100° avec un rendement de 70 0/0.

Sous l'action de l'acide sulfurique le semi-nitrile phényl-benzylmalique (I) donne naissance à une réaction plus complexe.

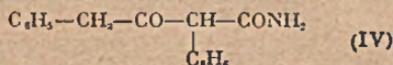
A la température du laboratoire l'acide sulfurique concentré attaque rapidement le composé (I), il y a dégagement d'oxyde de carbone en même temps que dissolution rapide du produit; après traitement par l'eau on obtient un mélange de deux corps :

a) Un composé acide séparé par le bicarbonate de potassium qui est l'amide acide alcool (III) correspondant au nitrile (I) :



ce composé est également peu stable en milieu alcalin à chaud et se décompose en donnant de l'ammoniaque, de l'acide phénylpyruvique et de l'acide phénylacétique; à froid la décomposition s'effectue d'autant plus rapidement que le milieu est plus concentré en alcali;

b) Un composé neutre, F. 165°, qui est l'amide cétone (IV) :

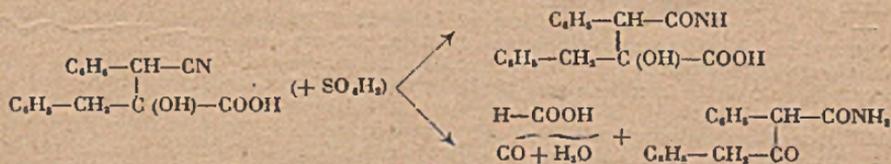


ce corps déjà décrit (2) donne en solution alcoolique une intense coloration rouge violette avec le perchlore de fer. On a constaté que par action de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique en milieu acétique l'amide cétone (IV) donne naissance à la dibenzyl-cétone, F = 34°, cette cétone bien connue (3) donne avec le nitroprussiate de sodium une coloration rouge; on a vérifié que la semi-carbazone (4) obtenue cristallisée en tablettes en milieu alcoolique dilué fond à 140°.

Le rendement à la température ordinaire est, à partir de 2 g de nitrile alcool, de 1,10 g d'amide cétone et de 0,35 g d'amide acide alcool.

A 0° le rendement en amide acide alcool est doublé, tandis que celui en amide cétone diminue.

Ainsi sous l'action de l'acide sulfurique concentré le semi-nitrile phényl-benzylmalique (I) donne naissance à l'amide acide alcool (III), mais il y a en même temps coupure au niveau de la fonction alcool tertiaire pour donner, selon la réaction générale pour les acides α -alcools, un composé cétonique avec départ de HCO_2H , la réaction pouvant être schématisée ainsi :



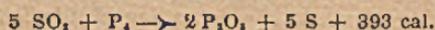
(1) C. R., 1935, 200, 1412. — (2) WALTHER et SCHICKLER, *J. Pr.* (2), 1897, 55, 354. — (3) STOBBE, RUSSEWURM et SCHULZ, *Ann. Chem.*, 1899, 308, 175. — (4) WEDEKING, *Ber.*, 1901, 34, 2076.

Société Chimique de France. — Section de Montpellier.

SÉANCE DU 29 JUIN 1943.

*Présidence de M. BÉNÉZECH, président.**Remarques sur les hydroxydes de cuivre et d'aluminium et sur la formule de l'hydroxyde cuivreux, par MM. Émile CARRIÈRE et Albert RAYNAUD.*Le mémoire paraîtra au *Bulletin*.*Préparation de tungstates alcalins par voie sèche, par MM. Émile CARRIÈRE, Henri GUIER et Roger GIACOMINI.*Le mémoire paraîtra au *Bulletin*.*Sur la température d'inflammation du mélange vapeur de phosphore-gaz sulfureux; par P. RENY-GENNETÉ.*

La réaction :



a été peu étudiée. La littérature est presque muette à son sujet. Un brevet allemand de l'I. G. indique que dans un mélange gazeux contenant de la vapeur de phosphore et du gaz sulfureux une réaction intervient en présence de catalyseurs constitués par des sels alcalins; d'après le brevet, une pression élevée favorise la réaction.

Du point de vue théorique, ces indications semblent normales : puisque la réaction est très exothermique elle est justiciable d'une température peu élevée et l'emploi de catalyseurs augmentera la vitesse. Le nombre des molécules gazeuses étant, au second membre, inférieur à celui du premier membre, la pression doit avoir une influence.

L'auteur s'est proposé de commencer l'étude de cette réaction. Tout d'abord, il a constaté que du phosphore placé dans une coupelle et introduit enflammé dans un flacon plein de gaz sulfureux continue à y brûler et les parois du flacon se recouvrent de soufre.

Il a voulu ensuite déterminer les conditions d'inflammation du mélange gazeux. La température d'inflammation dépend, on le sait, d'un grand nombre de facteurs : nature et composition du mélange, pression, nature et surface des parois, volume de l'appareil, etc. Il est donc essentiel, pour faire des comparaisons, d'opérer dans des conditions expérimentales bien constantes. Ces conditions ont été réalisées :

— Le four électrique est toujours chauffé de la même façon et possède dans chaque essai les mêmes caractéristiques.

— Le même poids de phosphore (soit 1 g) mis en œuvre est placé dans une nacelle à l'avant du four, toujours au même endroit. Sa vapeur est entraînée par le courant de gaz sulfureux.

— La mesure de la température est faite dans les mêmes conditions, soit au moyen d'un couple thermo-électrique protégé par un tube de quartz; la soudure chaude du couple arrive pour chaque expérience au-dessus de la nacelle contenant le catalyseur. Cette nacelle a une position bien déterminée dans le four.

— Enfin et surtout, le débit gazeux est toujours identique. Cette dernière condition est essentielle; elle a pu être réalisée grâce à l'emploi d'un manomètre à acide sulfurique concentré qui sera décrit plus loin et qui indique une pression toujours identique, voisine de 3 millimètres d'eau.

Avec ce dispositif, deux séries d'expériences furent faites.

1^{re} série d'expériences. — Essai comparé des divers catalyseurs (sulfite de sodium, phosphate trisodique, phosphate monosodique, soude caustique).

Résultat : la température est la même pour l'inflammation du mélange (constatée par un viseur permettant de voir l'intérieur du four), toutes choses égales, d'ailleurs, soit $450^\circ \pm 3^\circ$ avec les catalyseurs alcalins étudiés.

Ce résultat n'est pas surprenant puisque tous ces composés sont des composés à réaction alcaline.

Mais, un essai fait avec du sulfate de sodium, sel d'acide fort et de base forte donne un résultat identique, soit une température de 450° .

L'auteur s'est alors demandé si le catalyseur présumé joue vraiment un rôle. D'où, une deuxième série d'expériences.

2^e série d'expériences : expériences sans catalyseurs. — Le four a été lavé avec soin, puis chauffé au rouge. De nouveaux essais exécutés dans ce four, sans aucun catalyseur, montrent une inflammation à la température précédemment indiquée de 450°. Pour vérifier plus certainement ce résultat, un nouveau four neuf fut employé; il permit de retrouver encore, — toutes choses égales, d'ailleurs, — la température de 450°.

3^e série d'expériences. — Le tube de quartz pourrait catalyser la réaction; on sait, en effet, que la silice et l'anhydride phosphorique peuvent réagir à partir de 300°. En remplaçant la gaine de quartz par une gaine de pyrex, la température de réaction reste inchangée : 450°.

Conclusion de cette première étude. — Le mélange vapeur de phosphore et anhydride sulfureux passant dans un tube chauffé s'enflamme à température constante, toutes choses égales d'ailleurs, soit en présence de sels alcalins, soit en l'absence de ces sels. Ces derniers ne jouent donc aucun rôle sur la température de réaction. L'influence de la pression n'a pas été étudiée.

Note de laboratoire : contrôle d'un débit gazeux au moyen d'un manomètre précis et simple;

par P. REMY-GENNETÉ.

Le débit est fonction de la pression. Pour mesurer cette dernière avec précision, l'auteur a utilisé le procédé bien connu qui consiste à faire un manomètre dont l'une des branches, au lieu d'être verticale, est très inclinée et se rapproche de l'horizontale, faisant avec cette dernière un angle très petit. La sensibilité est ainsi augmentée puisqu'elle est multipliée par $\frac{1}{\sin \alpha}$. Si l'angle $\alpha = 1^\circ$, $\sin \alpha = 0,017$ la longueur lue est multipliée par 58.

Pratiquement, pour avoir un manomètre toujours réglé, il faut que la quantité de liquide manométrique soit maintenue constante, c'est-à-dire que le manomètre soit à l'abri des surpressions et dépressions — ou rentrées d'air — qui seraient susceptibles d'expulser une partie du liquide manométrique.

Pour réaliser ces conditions, l'auteur a adopté le tube barboteur classique à soudure intérieure, qu'il emploie renversé. Le gaz arrive par le tube central intérieur et fait pression sur le liquide manométrique (eau, acide sulfurique, etc.); l'ajutage latéral ordinaire est prolongé de manière à obtenir une longue branche voisine de l'horizontale. Cette branche est terminée par un coude et une partie verticale. De cette façon, en cas de surpression, on évite la perte de liquide manométrique par la branche horizontale; en cas de dépression, l'air rentre et barbote dans le liquide du laveur, mais ce liquide n'est pas aspiré dans l'appareil.

Avec ce dispositif, le manomètre est toujours réglé; tout au plus, une fraction de tour imprimée à la vis du support est-elle nécessaire pour régler le calage de l'appareil. La branche presque horizontale est munie de repères réalisés avec du papier gommé.

Sur quelques dérivés sulfurés mono- et bis-cyclaniques. Aryl-thiocyclanes et cyclanols;
par M. MOUSSERON et F. WINTERNITZ.

Les dérivés cyclaniques dihalogénés, grâce à la mobilité de ces derniers, permettent l'obtention relativement facile et en général avec un bon rendement de ces composés sulfurés.

L'élimination des deux halogènes se fait toujours de la même façon : substitution de l'un par le radical thiocyclanique ou thioarylique, départ de l'autre sous forme de BrH et création d'une double liaison intranucléaire.

D'autre part, le chlorocyclohexène-2 s'est montré particulièrement apte à donner des produits de condensation, en effet la mobilité de l'halogène y est fortement accrue du fait de la double liaison.

Cyclohexène-2 thiol. — Obtenu par action de SKH sur le chlorocyclohexène-2, en milieu hydroalcoolique et chauffage de 6 heures au bain-marie.

$$E_{b_{700}} = 155^\circ \quad d_{40} = 0,953 \quad n_D^{25} = 1,46868$$

Cyclohexène-2 méthylmercaptan. — On fait agir sur le thiol précédent sodé par l'amidure de sodium, un léger excès d'iodure de méthyle.

$$E_{b_{700}} = 160^\circ \quad d_{40} = 0,960 \quad n_D^{25} = 1,46948$$

Cyclohexyl-thio-cyclohexène-2. — Par action du cyclohexanethiol sodé sur le dibromo-1.2 cyclohexane.

$$Eb_{20} = 198^{\circ} \quad d_{20} = 1,035 \quad n_D^{25} = 1,54346$$

Bis-(cyclohexène-2) sulfure. — Préparé par action d'une demi mol./g de sulfure de sodium sur 1 mol./g de chlorocyclohexène-2.

$$Eb_{11} = 150^{\circ} \quad d_{11} = 1,063 \quad n_D^{25} = 1,55122$$

Thiophényl-1 cyclopentène-2. — Ce sulfure aryl-cyclénique est obtenu par action du thiophénol sodé sur le dichloro-1.2, cyclopentane.

$$Eb_{11} = 197^{\circ} \quad d_{11} = 1,222$$

Le produit, malgré plusieurs distillations, se colore instantanément en violet. Nous n'avons pas pu prendre son indice de réfraction en lumière jaune du sodium.

Thiophényl-1-cyclohexène-2. — Homologue supérieur du précédent, il est obtenu de la même façon, à partir du dibromo-1.2 cyclohexane. Préparé également par action du thiophénol sodé sur le chlorocyclohexène-2.

$$Eb_{11} = 191^{\circ} \quad F = 57^{\circ}$$

Thiophényl-1 cyclopentanol-2. — Thiophénol sodé sur le chlorocyclopentanol-2.

$$Eb_{13} = 183^{\circ} \quad d_{13} = 1,109 \quad n_D^{25} = 1,57396$$

Thiophényl-1 cyclohexanol-2. — Même préparation à partir du chlorocyclohexanol-

$$Eb_{13} = 200^{\circ} \quad d_{13} = 1,133 \quad n_D^{25} = 1,58250$$

Acide cyclopentane-carbothiolique. — Obtenu déjà par M. MOUSSERON (1), par action du mercaptide de sodium sur la chloro-2-cyclohexanone selon le mécanisme de régression de cycle des cétones α -chlorées, cet acide se forme ici également par action du thiophénol sodé sur la même cétone.

$$Eb_{11} = 103^{\circ} \quad F = 92^{\circ}-93^{\circ}$$

Le taux de régression est de l'ordre de 20 0/0.

Sur quelques réactions des dihydronaphtalènes-1.4 et 3.4;
par M. MOUSSERON et NGUYEN PHUOC DU.

Nous envisageons le mode de fixation du chlorure d'acétyle sur les dihydronaphtalènes-1.4 et 3.4 ainsi que l'élimination des halogènes des dibromodihydronaphtalènes par le malonate d'éthyle sodé.

Dihydronaphtalène-1.4. — Ce corps est préparé suivant la technique indiquée par BAMBERGER (1). Par une rectification sur une colonne de 2,50 m suivie d'une cristallisation fractionnée on obtient un produit exempt du naphtalène résiduel de l'hydrogénation. Eb = 212°, F = 25°.

Le dibromo-2.3 dihydronaphtalène-1.4 est préparé suivant les indications du même auteur. F = 78°. Cristaux prismatiques.

Dihydronaphtalène-3.4. — On suit la technique indiquée par TIFFENEAU et ORÉKOFF (2) en partant du dihydronaphtalène-1.4, Eb = 106°, F = 7°.

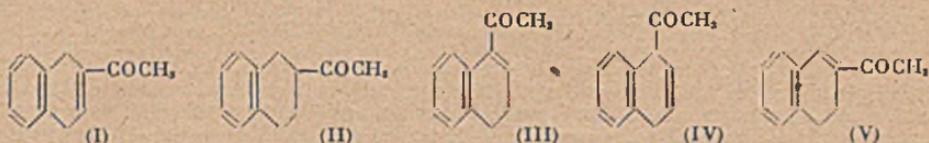
Le dibromo-1.2 dihydronaphtalène-3.4 est préparé avec la même technique que le dérivé dibromé précédent. F = 70°.

Action du chlorure d'acétyle sur le dihydronaphtalène-1.4. — Dans cette action il se forme d'abord une cétone α -chlorée, qui donne une cétone éthylénique α ou β par une déchlorhydratation ultérieure (3).

On suit la technique indiquée par COLONGE et MOSTAFAVI avec les proportions suivantes: 13 g de carbure (1/10 de mol./g), 3,9 g de chlorure d'acétyle (1/20 de mol./g) et 0,5 g de chlorure stannique. Après déchlorhydratation par la diméthylaniline on obtient une cétone éthylénique bouillant à 170° sous 15 mm. Rendement,

(1) M. MOUSSERON, C. R. 1942, 215, 358.

25 0/0 de la théorie. Semicarbazone, F = 185°, pour toutes les fractions. On a une cétone qui a l'une des formes I ou II :



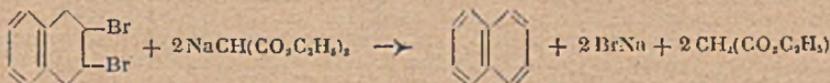
Pour fixer la position de la chaîne latérale et de la double liaison, la cétone est oxydée par l'hypochlorite alcalin suivant la technique d'EINHORN (4). L'acide ainsi obtenu cristallise en fins cristaux blancs fondant à 159°-160°. Il s'agit de l'acide dihydro-1.4 naphthalène carbonique-2 déjà connu (5).

Action du chlorure d'acétyle sur le dihydronaphtalène-3.4. — On obtient avec un rendement de 30 0/0 une cétone éthylénique bouillant à 173°-175° sous 15 mm. Semicarbazone F = 176°-177° pour toutes les fractions. La cétone peut avoir l'une des formes III, IV ou V.

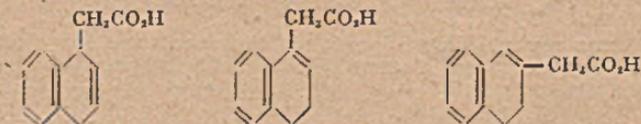
L'acide obtenu par oxydation de la cétone fond à 118° et correspond à l'acide dihydronaphtalène-3.4 carbonique-2 déjà décrit (6).

Action du malonate d'éthyle sodé sur le dibromo-2.3 dihydronaphtalène-1.4. — Il ne peut pas se produire une réaction d'addition avec formation d'un dérivé malonique et arrachement de l'acide bromhydrique [EJCKMANN (7) et BUU HOI (8)] : le naphthalène est régénéré.

On suit la technique/indiquée par ce dernier avec les proportions suivantes : 1/10 de molécule de carbure bromé, 1/10 de molécule de malonate d'éthyle, 4,6 g de sodium, en milieu alcool absolu. En fin d'opération on dose le brome arraché et l'on constate que 98 0/0 du brome ont été éliminés. Le résidu est traité par un excès de soude en milieu hydroalcoolique de façon à saponifier les esters maloniques formés. Après saponification on constate qu'il ne s'est pas formé de produit acide. Par contre le produit neutre cristallise en larges lamelles transparentes, F. 79°-80°, sa solution chloroformique n'absorbe presque pas de brome à 0°, il s'agit donc bien du naphthalène formé après la réaction :



Action du malonate d'éthyle sodé sur le dibromo-1.2-dihydronaphtalène-3.4. — La réaction se fait dans les mêmes conditions que précédemment. 97 0/0 du brome ont été arrachés. Après saponification il s'est formé ici un produit acide. Après décarboxylation par chauffage on obtient un acide dihydronaphtalène acétique qui bout à 255° sous 15 mm et fond à 80°-81°. Il peut correspondre à l'une des formes :



Le produit neutre (75 0/0) présente toutes les constantes du dihydronaphtalène-3.4. Il absorbe la quantité de brome théorique pour donner un dibromo-dihydronaphtalène fondant à 70° identique à celui qui a servi à la réaction du malonate. Un mélange avec ce dernier ne provoque aucun abaissement du point de fusion.

Cette régénération du dihydronaphtalène-3.4 est à rapprocher de la réaction signalée par BISHOFF (9) où l'action du malonate d'éthyle sodé sur le dibromo dinitrostilbène donne le dinitrostilbène et l'ester éthylique de l'acide éthanotétracarbonique.

Nous avons fait réagir également le malonate d'éthyle sodé sur le dibromo-2.3-naphtane, F = 84°, obtenu selon LEROUX (10). On obtient avec un rendement de 70 0/0 un produit acide correspondant vraisemblablement à l'acide (octahydro-naphten-1)yl malonique-3, F = 187°.

(1) BAMBERGER, *Ber.*, t. 20, p. 1905, 3075 et *Ann.*, 283, 75. — (2) TIFFENEAU et OREKOFF, *Bl.*, 1920, 27, 787. — (3) COLONGE et MOSTAFAYI, *Bl.* (6), 1939, 334 et (7), 1940, 459. — (4) EINHORN, *Ann.*, 243, 363. — (5) KAMM, MC CLUGAGE, *J. Am. Chem. Soc.*, t. 38, p. 408, 411. — (6) KAMM, MC CLUGAGE, *J. Am. Chem. Soc.*, t. 38, p. 410, 425, 427. — (7) EJCKMANN, *Chem. Weekbl.* (6), 699-712 et *Chem. Centr.*, 1909, 11, 2146. — (8) BUU-HOI, *Bl.* (8), 1942, 102. — (9) BISHOFF, *Ber.*, 1888, 21, 2075. — (10) LEROUX, Thèse Sciences

*Action du malonate d'éthyle sodé sur les dithiocyano-1.2 cyclohexane
et cyano-1-dibromo-1.2 cyclohexane;*

par M. MOUSSERON et F. WINTERITZ.

Nous avons déjà montré à la suite des travaux d'EIJKMANN (1), que les dérivés dihalogénés en 1.2 des alcoyl-1 cyclohexanes, traités par le malonate d'éthyle sodé conduisent à des acides dans lesquels le radical malonyl est fixé en 2, le brome tertiaire en 1 s'éliminant sous forme de BrH créant une double liaison dans le cycle et dont la position est vraisemblablement entre les carbones 2 et 3 (2).

Il en est bien ainsi dans le cas du dithiocyano-1.2 cyclohexane, mais quand l'alcoyl en 1 est remplacé par la fonction nitrile, comme pour le cyano-1-dibromo-1.2 cyclohexane, la réaction s'effectue tout autrement. En effet, dans ce dernier cas, au lieu de l'acide cyclohexène-acétique le produit obtenu finalement est un acide cyclohexène-carbonique.

Cette réaction peut être interprétée comme celle de BISCHOFF (3), action du malonate d'éthyle sodé sur le dérivé dibromé du dinitrostilbène: arrachement simultané des deux atomes de brome par deux molécules de malonate et régénération de la double liaison originale. Les deux restes maloniques par contre, donnent naissance à un ester éthane-tétracarbonique qui, saponifié par la suite en tétracide, donne lors de la libération de son sel, par double décarboxylation, de l'acide succinique. Cette saponification fait passer également le cyano-1 cyclohexène régénéré en acide cyclohexène-carbonique.

Rapprochons de cette réaction l'action du malonate sodé sur le dibromo-1.2 dihydro-3.4 naphthalène (4) où on obtient surtout le carbure de départ, notamment le dihydro-3.4 naphthalène.

Action du malonate d'éthyle sodé sur le :

a) *Dithiocyano-1.2 cyclohexane.* — Ce dérivé est préparé selon les indications de DERMER et DYSINGER (5) puis chauffé en présence du malonate d'éthyle sodé en milieu alcoolique pendant 8 heures à 120° au reflux. Le résidu d'extraction est saponifié par un excès de potasse alcoolique et après séparation des produits neutres consistant surtout en dérivé dithiocyané non transformé (50 0/0), on libère les produits acides. Ceux-ci sont immédiatement décarboxylés par chauffage sous vide et le monoacide qui en résulte est transformé en amide par l'intermédiaire de son chlorure d'acide. Le point de fusion de cette amide est identique à celui de l'acide cyclohexène-2 acétique déjà connu, $F = 147^{\circ}\text{--}148^{\circ}$;

b) *Cyano-1-dibromo-1.2 cyclohexane.* — Nous avons préparé ce dernier en suivant les indications données par ULTÉE (6) et VAN COILLE (7) puis traité dans les mêmes conditions que précédemment. Le produit acide obtenu en fin de réaction est distillé sous pression réduite et la fraction passant entre 35° et 75° sous 15 mm est immédiatement estérifié par l'alcool méthylique. Les constantes de cet ester sont les suivantes :

$$E_{b_{11}} = 85^{\circ} \quad d_{41} = 1,032 \quad n_D^{25} = 1,47195$$

L'amide obtenue par action prolongée de l'ammoniaque sur l'ester présente $F = 124^{\circ}\text{--}125^{\circ}$. Dosage d'azote (KJELDHAL) : calculé N 0/0 pour l'acide cyclohexène carbonique, 11,2; trouvé, 11,5.

Action du cyanacétate d'éthyle sodé sur le dibromo-1.2 cyclohexane;

par M. MOUSSERON et F. WINTERITZ.

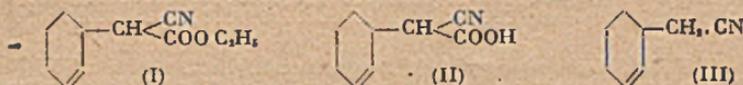
HARDING, HAWORTH et PERKIN (1) ont déjà montré que le cyanacétate d'éthyle sodé condensé avec la cyclohexanone fournit, après saponification, décarboxylation et hydrolyse du produit obtenu, l'acide cyclohexène-1 acétique-1: $E_{b_{11}} = 145^{\circ}$, $F = 38^{\circ}$. Amide, $F = 152^{\circ}\text{--}153^{\circ}$.

Le cyanacétate d'éthyle n'étant que le mononitrile de l'ester malonique, nous avons cherché à comparer son action à celle de ce dernier sur le dibromo-1.2 cyclohexane (2).

(1) EIJKMANN, *Chem. Weekbl.* (6), 699-712; *Chem. Zentr.*, 1707, 11, 2146. — (2) MOUSSERON, GRANGER et WINTERITZ, *P. V. Soc. Chim.*, Montpellier, avril 1943. — (3) BISCHOFF, *Ber.*, 1888, 21, 1075. — (4) MOUSSERON et NGUYEN PHUOC DU, *P. V. Soc. chim.* (Montpellier), juin 1943. — (5) DERMER et DYSINGER, *J. amer. Chem. Soc.*, 1939, 61, 750. — (6) ULTÉE, *Rec. Pays-Bas*, 1909, 19, 260. — (7) VAN COILLE, *Bl. Soc. Belge*, 1733, 424

(1) HARDING, HAWORTH et PERKIN, *J. Chem. Soc.*, t. 93, p. 1945-1956. — (2) EIJKMANN, *Chem. Weekbl.* (6), p. 699-712; *Chem. Zentr.*, 1909, 11, 2146.

Ces deux actions sont identiques. Un atome de brome est substitué par le radical cyanacétyl, l'autre est enlevé sous forme de BrH créant une double liaison intracyclique. L'emplacement de cette double liaison est encore entre les carbones 2 et 3, en effet l'acide finalement obtenu est l'acide cyclohexène-2 acétique : F. 11°-12°; Eb₁₁ = 135°-136°. Amide, F = 147°-148°.



1 mol./g de cyanacétate d'éthyle est ajouté à une solution de 46 g (2 mol./g) de sodium dans l'alcool absolu. Après chauffage à ébullition on ajoute 1 mol./g de dérivé dibromé. Le tout est chauffé au bain-marie pendant 6 heures. Repris par l'eau, le mélange est extrait à l'éther, lavé au carbonate de soude (B) pour enlever les produits acides, le résidu étheré contenant les produits neutres (A).

(A) Après plusieurs rectifications on obtient la fraction Eb₁₁ = 200° seule retenue, qui après quelques jours laisse déposer des cristaux bien formés. Ceux-ci essorés, lavés et recristallisés dans le benzène sont fusibles à 57°. En effet, ces cristaux correspondent à l'ester (dicyclohexen-2)yl cyanacétate d'éthyle. Un dosage d'azote (KJELDHAL) donne pour C₁₇H₃₂O₂N, calculé, 5,12; trouvé, 4,95.

Le résidu liquide correspondant à I est recristallisé. Pur, l'ester cyclohexène-2 cyanacétique présente les constantes :

$$\text{Eb}_{11} = 200^\circ \quad d_{20} = 1,070 \quad n_D^{25} = 1,50492$$

(B) Les produits acides après purification sont recristallisés dans le benzène, F = 167°-168°. Ce sont de petites quantités de l'acide cyclohexène-2 cyanacétique (II) qui se forment à côté de l'ester, produit principal. Décarboxylé par chauffage sous pression réduite on obtient le cyclohexène-2-acétonitrile (III).

$$\text{Eb}_{11} = 97^\circ \quad d_{20} = 0,974 \quad n_D^{25} = 1,47743$$

Ce nitrile est traité pendant 36 heures avec deux fois son volume d'alcool à 20 0/0 d'acide sulfurique, le résidu d'extraction est de nouveau mis en contact avec la potasse alcoolique pendant 20 minutes. L'acide qui résulte de cette opération est libéré de son sel par une solution diluée de ClH et extrait à l'éther. Le solvant évaporé on obtient l'acide cyclohexène-2 acétique cristallisé, identique à celui obtenu déjà par EIJKMANN (*loc. cit.*) par action du malonate d'éthyle sodé sur le dibromo-1.2 cyclohexane.

Sur quelques réductions par l'isopropylate d'aluminium;

par M. MOUSSERON et M. TRINQUIER.

Le couple alcool isopropylique-isopropylate d'aluminium est particulièrement commode pour effectuer la réduction des cétones (MERWEIN et SCHMIDT, *Zeit f. chem.*, 1940, 54, 266). L'acétone formée par réduction de l'alcool isopropylique est éliminée par lente distillation et dosée par oximation, d'où l'on déduit le taux d'hydrogénation.

L'énol de la pulégone (GRIGNARD et SAVARD, *C. R.*, 1926, 182, 422) ne s'hydrogène pas, la fonction alcool devant être bloquée sous forme d'énolate métallique. Le cyclohexanedione-1.2 et la méthyl-1-cyclohexanedione-3.4 s'hydrogènent respectivement à 40 0/0 et 42 0/0, ce qui semble indiquer qu'un seul carbonyle s'énolise (URION, *C. R.*, 1931, 192, 1662).

La cyclopentanone s'hydrogène à 53 0/0 et on récupère effectivement une partie de cyclopentanol, à côté d'une partie de produits de condensation. Ainsi le noyau pentagonal donne facilement des produits de condensation, ce qu'on peut expliquer selon le schéma :



ce qui est plus facile avec le noyau pentagonal plan, qu'avec le noyau hexagonal multiplanaire :

Voici quelques résultats :

	0/0
Cyclopentanone 2-carbonate d'éthyle	3,5
Cyclohexanone 2-carbonate d'éthyle.....	34
Cyclopentylidène cyclopentanone.....	5,5
Cyclohexylidène cyclohexanone.....	82
Cycloheptylidène-cycloheptanone	25

A côté de la difficulté de réduction du noyau pentagonal intervient ici l'empêchement stérique; nous avons récupéré environ la moitié de cyclopentanone-2 carbonate d'éthyle (le reste étant condensé) et la presque totalité de cyclopentylidène cyclopentanone. L'empêchement stérique paraît également intervenir pour les cétones suivantes :

	0/0
Éthylone cyclohexane	77
Méthyl-1-éthylone-1-cyclohexane.....	94
Cyclohexyl phénylcétone	62
Dicyclohexylcétone	11
Hexaméthylène-1.1-cyclooctanone-2	8,5

Effectivement nous avons récupéré la partie non réduite de cette cétone.

Les cétones halogénées se laissent également réduire, avec arrachement partiel de l'halogène.

	Réduction	Halogène arraché
	0/0	0/0
Chloracétone.....	83	7,5
Chloro-2-cyclohexanone	78	3,5
Bromo 2-cyclohexanone.....	86	30,5
Chloro 2-cyclooctanone	72	0,7
ω -bromo acétovératrone.....	36	0
α -bromocamphre	80	4,5

De plus, la présence de l'halogène demande un chauffage plus prolongé; ainsi, après 2 heures :

	0/0
Cyclohexanone	72,4
Chloro 2-cyclohexanone	59,8
Bromo 2-cyclohexanone.....	57,7

Il est également possible d'effectuer la coupure des disulfures par l'isopropylate d'aluminium; ainsi le bis-hydroxy-2-cyclohexyl disulfure, F = 156°, conduit à une réduction très lente (25 0/0 après 70 heures de chauffage) avec formation de mono-sulfure et dégagement de SH₂, selon la réaction déjà formulée (voir communication P. V. Soc. Chim. Montpellier, avril 1943).

Enfin cette méthode permet de vérifier que par action directe du chlore sur la β -tétralone, il y a fixation de l'halogène en position 3, car, par réduction on obtient le chloro-3-tétralol-2 identique à celui isolé après action de ClOH sur le dihydro-1.4-naphtalène.

Quelques amino-alcools alicycliques;
par M. MOUSSERON.

Divers amino-2-cyclohexanols ont été préparés par action des iodures d'alcoyles sur les amines secondaires déjà isolées (GODCHOT et MOUSSERON, C. R., 1933, 196, 621; GODCHOT, MOUSSERON et GRANGER, 1933, 196, 1511).

	Eb ₁₁	d ₁₁	n _D ²⁵	[α] _D ²⁵	[α] _D ¹⁹
(Méthyléthyl) amino-2 cyclohexanol.....	100°	0,918	1,4645		
(Méthyl n-propyl) amino 2-cyclohexanol.....	125°	0,915	1,4685		
(Méthyl n-butyl) amino 2-cyclohexanol.....	135°	0,916	1,4686		
(Ethy n-propyl) amino 2-cyclohexanol.....	130°	0,919	1,4599		
(Méthyléthyl) amino 2-méthyl 4-cyclohexanol	115°	0,918	1,4645		
Diméthyl amino 2-cyclohexanol..	95°	0,948	1,4650	+ 41°,2	+ 36°,5
Diéthyl amino 2-cyclohexanol ...	105°	0,920	1,4593	- 87°,1	- 77°,1
(Cyclohexylméthyl)amino 2-cyclohexanol chlorhydrate F. 190°-191°					

Il faut signaler que les deux amines tertiaires actives n'avaient pu être séparées en antipodes optiques, alors que les amines secondaires leur ayant donné naissance ont pu être scindées par cristallisation de leurs tartrates (GODCHOT et MOUSSERON, *C. R.*, 1933, 196, 621).

Le (cyclohexanyl-2') N-amino-1-cyclohexanol-2 a pris naissance dans l'action du chloro-3-cyclohexène sur l'amino-2-cyclohexanol à 130°; son chlorhydrate, F = 157°-158°, est recristallisé dans l'alcool.

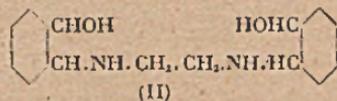
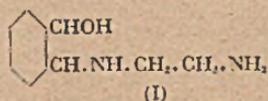
Nous avons en outre traité l'époxy-1.2-cyclohexane par un excès d'éthylène diamine en milieu alcoolique vers 130°; on sépare ainsi par distillation une amine fortement basique Eb₁₁ = 165°, F = 53°, correspondant à l'(amino-2'-éthyl)-N-amino-1-cyclohexanol-2 (I).

N % trouvé 17,9 calculé 17,7

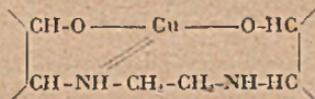
En opérant avec un excès d'époxy-cyclohexane on sépare un composé cristallisé en paillettes, F. 203°-204°, correspondant à l'amine secondaire (II) le bis-(hydroxy-2-cyclohexyl)-NN'-diamino-1.2-éthane.

N % trouvé 10,9 calculé 10,9

En poursuivant le fractionnement dans le benzène, on isole après purification des cristaux F = 87°-88° ayant la même teneur en azote que le précédent et correspondant à l'isomère de position de II (BRUNEL, *Bull.* (3), 1903, 23, 287; GODCHOT, MOUSSERON et GRANGER, *C. R.*, Soc. savantes, Montpellier, 1936, p. 1265) probablement *d. l.*, alors que F = 203° doit être *i.*



Ces trois amines présentent la propriété de fournir des complexes cuivriques avec SO₄CuO₄(HO)₂Cu (GODCHOT et MOUSSERON, *Bull.* (4), 1933, 53, 25), avec 1 Cu pour 1-amine (I), ou 1 Cu pour 2-aminés (II); ainsi on aurait :



Dans des conditions identiques, on isole à partir de l'époxy-1.2-cyclopentane et de l'éthylène diamine à 130°, l'(amino-2'-éthyl)-N-amino-1-cyclopentanol-2. Eb = 150°.

N % trouvé 19,3 calculé 19,4

et à côté un des isomères du bis-(hydroxy-2'-cyclopentyl)-NN'-diamino-1.2-éthane, F = 170°-171°.

N % trouvé 12,2 calculé 12,3

Aucune de ces amines ne conduit à un complexe cuivrique, montrant la position spatiale en *trans* de l'hydroxyle et de la fonction amine substituée, conformément à ce qui a été établi pour les bis-(hydroxy-1-cyclanyl-2)-amines (GRANGER, *Th. Sciences*, Montpellier, 1936, p. 148).

Afin de poursuivre l'étude de la structure des amino-cyclohexanols en fonction de la formation de complexes cuivriques, nous avons préparé l'(hydroxy-2'-cyclopentyl)-N-aminocyclohexanol par action de l'amino-2-cyclohexanol sur l'époxy-cyclopentane à 130°; on isole ainsi un des isomères, F = 104°-105°.

N % trouvé 6,9 calculé 7,0

par recristallisation dans l'alcool; il ne forme pas de complexe avec le cuivre.

L'(hydroxy-2'-cyclopentyl)-N-(hydroxy-2'-cyclohexyl)-N'-diamino-1.2-éthane a été obtenu par chauffage à 130° de l'époxy-cyclopentane avec l'(amino-2'-éthyl)-N-amino-1-cyclohexanol-2; il se sépare des cristaux peu solubles dans l'alcool, F = 175°-176°

N % trouvé 11,5 calculé 11,6

qui donnent facilement un complexe cuivrique (1 mol./g de cuivre par mol./g d'amine).

La différence d'action de ces deux derniers amino-alcools vis-à-vis du cuivre montre les variations dans la distance relative entre les hydroxyles et les fonctions aminées, le complexe cuivrique paraissant posséder la structure précédemment indiquée.

Société chimique de France. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 26 JUIN 1943.

Présidence de M. PRETTE, président.

Méthode rapide de dosage des mélanges benzène-toluène-xylènes.

M. Bernard JACQUET s'est d'abord attaché à critiquer les méthodes actuelles de dosage des mélanges envisagés : en l'occurrence, la méthode Colmann Yeaman d'une part et, d'autre part, la méthode dite des « points milieux », due à FORTEY et YOUNG.

Ce qu'il leur reproche, surtout, c'est la durée de l'analyse. Il préconise alors une méthode très rapide n'exigeant pas plus de quinze minutes, méthode basée sur la constitution de courbes donnant la composition des mélanges, soit en fonction des pourcentages de distillat obtenus à deux températures fixées, soit en fonction des températures auxquelles un pourcentage fixé de distillat est obtenu; ceci sans l'aide de colonnes à rectifier (appareil Kramer-Spilker).

Après avoir appliqué la méthode aux mélanges binaires, il l'applique aux mélanges ternaires benzène-toluène-xylènes (diagrammes à 3 dimensions), puis il envisage son emploi comme méthode de dosage des benzols industriels.

Dans tous les cas, la méthode donne d'excellents résultats permettant, entre autre, de retrouver 1 0/0 de toluène dans 99 0/0 de benzène, par exemple.

Sur les matières colorantes azoïques de la 4-hydroxyquinaldine (2-méthyl-4-hydroxyquinoléine),

par MM. André MEYER et SILBERSTEIN.

Comme suite à de précédentes recherches (André MEYER et M^{lle} M. MAURIN, *C. R.*, t. 200, p. 1824; M. MAURIN, *Ann. Chim.* (II), 1935, 4, 301-363; A. MEYER et H. DRUTEL, *C. R.*, t. 204, p. 1824; 1937, 205, 148, 344 et 462; 1938, 207, 963; MM. André MEYER et SILBERSTEIN ont préparé un certain nombre de colorants azoïques de la 4-hydroxyquinaldine, afin de les comparer avec les azoïques de la 2,4-dihydroxyquinoléine et de l'homophthalimide (A. MEYER et VITENET, *Ann. Chim.*, (10), 1932, 17, 271-411) et les divers quinoléinols (COURTOT et HARTMAN, *C. R.*, 1932, 194, 1949; HARTMAN, *Thèses*, Nancy, 1932). On sait, d'après ces derniers auteurs, que la 4-hydroxyquinoléine ne copule pas avec les diazoïques.

MM. MEYER et SILBERSTEIN ont préparé les azoïques de la p-nitraniline, de l' α - et de la β -naphtylamine, et étudié les propriétés tinctoriales des colorants acides dérivant des acides sulfanilique, naphthionique, amido G et amido R. Sauf ce dernier qui fournit un bel écarlate, les autres colorants sont assez ternes et de nuances rabattues. Leurs teintures sur laine ne sont pas chromatables, ce qui confirme la règle de COURTOT et HARTMAN.

Les colorants substantifs dérivent des tétrazos de benzidine, tolidine et dianisidine, combinés avec 1 mol. d'hydroxyquinaldine et 1 mol. d'acide naphthionique, G, H, J, *Gamma*, Neville-Winther, salicylique. L'examen des propriétés tinctoriales de la trentaine de colorants obtenus permet de conclure que le noyau quinaldinique apporte en général un affaiblissement des nuances et des tonalités ternes. L'hydroxyquinaldine ne tire pas sur mordant de chrome.

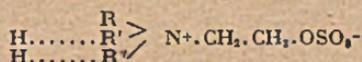
Sur les sulfates de diols.

M. J. LICHTENBERGER et R. KIRCHER exposent ce qui suit :

Les travaux antérieurs de MM. J. LICHTENBERGER et R. LICHTENBERGER (*Bull.*, 1942, 9, 705 et 879 et R. LICHTENBERGER, *Thèse Lyon*, 1943) ont montré que certains sulfates neutres cycliques de diols β peuvent s'obtenir par action directe d'oléum sur le diol, ou par pyrogénéation sous pression réduite des sels de baryum des disulfates diacides de ces sels.

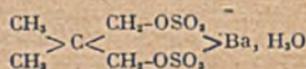
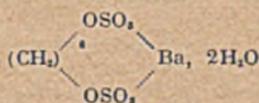
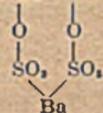
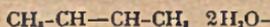
Ce dernier mode d'obtention a permis de préparer des quantités suffisantes de sulfate neutre du glycol, dont on ne connaissait jusqu'ici que les constantes physiques (BAKER et FIELD, *J. Chem. Soc. London*, 1932, p. 86) et de l'engager en

réaction sur l'ammoniac et les amines primaires, secondaires et tertiaires (monobutylamine, pipéridine, pyridine, triméthylamine et hexaméthylène tétramine); dans les divers cas envisagés, le sulfate de glycol s'est comporté de façon absolument comparable aux sulfates neutres des diols β antérieurement étudiés. Il a fourni des sels d'ammoniums internes de la forme :



que l'hydrolyse chlorhydrique scinde en aminoalcool correspondant; en particulier la triméthylamine a ainsi conduit au sulfate de choline bien connu et à la choline elle-même.

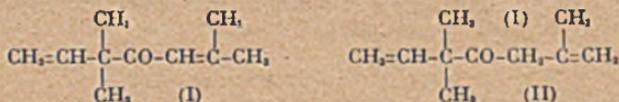
Par ailleurs, les deux méthodes de sulfatation précitées ont été appliquées à d'autres diols (butane diol-2.3, hexane diol-1.6, diméthyl-2.2, propane diol-1.3); elles ont jusqu'ici conduit à l'isolement, sous forme de sel de baryum, des disulfates acides correspondants :



Enfin, l'attitude du sulfate de butane diol-1.3 vis-à-vis du benzène dans une réaction de FRIEDEL et CRAFTS a été examinée, et a conduit à un mélange huileux d'hydrocarbures à points d'ébullition élevés; les espèces chimiques définies retirées jusqu'ici de ce mélange sont: le phényl-2 butane (Rt 28 0/0) et le diphenyl-2.3 butane (Rt 9 0/0); on pourrait, en fait, s'attendre à l'obtention du diphenyl-1.3 butane, et on peut supposer que celui-ci s'est formé intermédiairement, et s'est transposé sous l'influence du chlorure d'aluminium vers une forme plus symétrique. Comparativement, dans une réaction de GRIGNARD vis-à-vis du bromure de phénylmagnésium, ce même sulfate a fourni le phényl-3 butanol-1 (sous forme de sulfate acide), à côté de quantités négligeables d'hydrocarbures.

Synthèse et cyclisation de l'artémisiacétone.

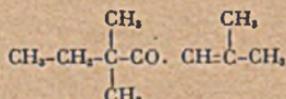
MM. J. COLONGE et P. DUMONT, en essayant d'appliquer leur procédé de préparation des cétones diéthyléniques (*Bull. Soc. Chim.*, 1942, 9, 880) à la synthèse de l'isoartémisiacétone (I)



par action du chlorure de diméthylvinylacétyle sur l'isobutylène, ont obtenu une petite quantité d'artémisiacétone (II) caractérisée par ses constantes physiques et par sa semicarbazone, à côté d'une quantité importante d'une cétone isomère qui paraît appartenir à la série cyclohexanique.

D'après ses constantes physiques et son unique produit de dégradation oxydante, l'acide diméthylmalonique, cette cétone serait la *tétraméthyl-1.1.4-cyclohexène-2-one-5*; elle fournit une semicarbazone fondant à 230° en dégageant une odeur de violette.

Par contre, le chlorure de diméthyléthylacétyle réagit normalement sur l'isobutylène pour donner, avec un rendement de 57 0/0 de la théorie, la *dihydroisoartémisiacétone* :



Par hydrogénation, cette dernière cétone conduit à la *tétrahydroartémisiacétone* identique à celle obtenue synthétiquement par RUZICKA, REICHSTEIN et PULVER (*Helv. Chim. Acta*, 1936, 19, 646).

Le phénomène de cyclisation signalé ci-dessus ne peut surprendre, si l'on admet que dans l'isoartémisiacétone (I) il existe deux liaisons éthyléniques en position 1-5 comme dans certains produits terpéniques aliphatiques (citrale, acide géra-

nique, etc.), et que ces derniers se cyclent sous l'action des acides, en donnant composés des cyclohexaniques.

Les auteurs essaient de généraliser cette réaction :

Artémisiacétone (régénérée de sa semicarbazone) : $E_{700} = 182^\circ$; $d_4^{16} = 0,882$; $n_D^{16} = 1,4699$; semicarbazone, F. 96° .

Dihydroisoartémisiacétone : $E_{700} = 180^\circ$; $d_4^{15} = 0,856$; $n_D^{15} = 1,4524$.

Tétrahydroartémisiacétone (par hydrogénation de la précédente) : $E_{700} = 178^\circ$; $d_4^{19} = 0,829$; $n_D^{19} = 1,4231$; semicarbazone, F. 139° .

Tétraméthyl-1.1.4.4 cyclohexène-2 one-5 (régénérée de sa semicarbazone) : $E_{700} = 200^\circ$; $d_4^{17} = 0,916$; $n_D^{17} = 1,4795$; semicarbazone, F. 230° .

Sur le dosage direct de la dicyandiamide en présence de grandes quantités de thiourée;
par R. PERROT et M. ANSART.

La recherche et le dosage de la dicyandiamide à côté de l'urée, de la cyanamide, ou plus généralement dans les engrais, ont fait l'objet de nombreux travaux. Il n'en a pas été de même, en ce qui concerne la détection de cette substance à côté de la thiourée.

BUCHANAN a indiqué un mode opératoire, permettant cette recherche qualitative, qui consiste à désulfurer la thiourée par le nitrate d'argent en milieu ammoniacal. Il se forme un précipité de Ag_2S et Ag_2NCN , alors que la dicyandiamide reste en solution, et peut être précipitée à son tour sous forme de dérivé argentique par addition d'acide nitrique.

Les auteurs ont étudié les conditions opératoires qui permettent d'appliquer cette réaction au dosage direct de la dicyandiamide dans des mélanges riches en thiourée, par pesée de son dérivé monoargentique. Il convient essentiellement d'opérer en solution concentrée et d'éviter une élévation de température pendant la désulfuration de la thiourée, qui est effectuée sous bonne agitation. Tant que tout le soufre de la thiourée n'a pas précipité sous forme de Ag_2S , la liqueur contient de la cyanamide libre qui se polymérise partiellement dans le milieu alcalin, et d'autant plus que la température est plus élevée.

En effet, si on pratique la désulfuration entre 20° et 30° C., on observe, même en parlant de thiourée pure, la formation, lors de la neutralisation à 0° C., d'un dépôt cristallin de $Ag_2C_2H_4N_4$, correspondant à 2 ou 3 0/0 de dicyandiamide.

Ce chiffre est ramené à 1 0/0 en désulfurant à 20° et à 0,5 à 15° C.

En opérant à des concentrations et températures déterminées, il est possible d'établir un facteur de correction pour cette température.

Le pourcentage réel de dicyandiamide peut être aisément et rapidement déterminé à 0,5 unité près.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 18. — Contribution à la chimie du cyclohexylbenzène;
par BUU-HOI et Paul CAGNIANT
et en partie avec Ch. MENTZER (20.443).

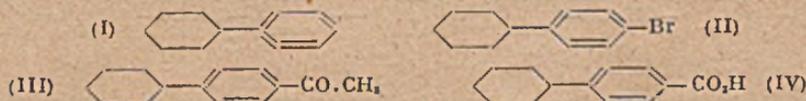
Les auteurs décrivent la synthèse d'un grand nombre de substances appartenant à diverses classes de composés organiques, à partir du cyclohexylbenzène employé comme matière première. La présence dans ces molécules du radical cyclohexyle entraîne l'apparition de propriétés chimiques et physiques intéressantes, qui rapprochent ce radical de l'isopropyle, du tertio-butyle, ou d'autres radicaux fortement ramifiés.

Les recherches déjà anciennes de Kursanoff (1), celles plus récentes de D. Bodroux (2) sur la condensation des éthers halogénés du cyclohexanol, ou du cyclohexène lui-même avec les carbures aromatiques, ont mis entre les mains du chimiste un grand nombre de substances possédant en leur molécule un ou plusieurs groupements cyclohexyle. Parmi ces corps, le cyclohexylbenzène (1) nous semble présenter un très gros intérêt du point de vue théorique aussi bien que du point de vue de la chimie préparative. Tout d'abord, ce corps extrêmement facile à obtenir en grandes quantités par condensation du cyclohexène avec le benzène au moyen d'acide sulfurique employé comme catalyseur, constitue une matière première commode pour accéder à des composés de toutes classes, auxquels la présence du radical cyclohexyle pourrait conférer des qualités intéressantes (odeur, propriétés pharmacodynamiques, pouvoir lubrifiant ou plastifiant, etc.). Ensuite, le cyclohexylbenzène n'est pas autre chose qu'un hexahydro-diphényle, et l'on sait l'intérêt que chimistes et physiciens attachent au diphenyle et à ses dérivés, en raison de l'existence dans cette catégorie de corps, d'un grand nombre de substances dont l'activité optique ne peut s'expliquer que par des restrictions dans le postulat classique de la libre rotation des liaisons C-C (3). Le présent travail a pour but de répondre dans la mesure du possible, aux deux grandes questions suivantes :

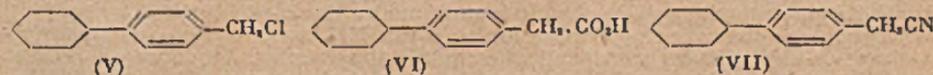
a) Le cyclohexylbenzène constitue-t-il une matière première commode pour la synthèse de composés polynucléaires? (une étude effectuée sur ce thème a déjà fait l'objet d'une note aux comptes-rendus (4));

b) Quelles sont les modifications que la présence d'un ou de plusieurs radicaux C_6H_{11} apportent aux propriétés physiques, à la réactivité chimique, et à la solidité des liaisons d'une molécule donnée? (une étude semblable a déjà été abordée avec quelque succès par nous-mêmes dans le cas du radical tertio-butyle (5).)

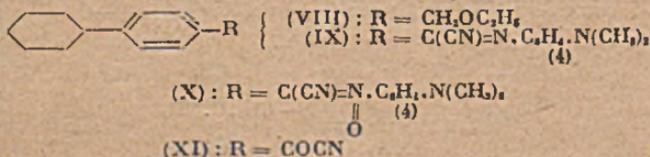
Un certain nombre de dérivés du cyclohexylbenzène ont déjà été décrits dans la littérature. C'est ainsi, par exemple, que Mayes et Turner (6) ont décrit le dérivé parabromé (II), le dérivé para-acétylé (III) qui leur a fourni par oxydation l'acide



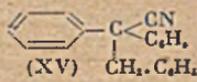
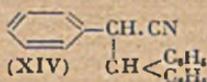
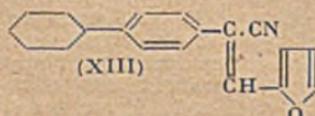
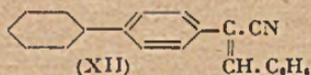
p-cyclohexylbenzoïque (IV). Basford (7), à son tour, reprend l'étude de ces mêmes composés, puis prépare la *p*-cyclohexyl-benzophénone; Neunhoffer publie une étude sur le même sujet (8); enfin, Bodroux et Thomassin (9) préparent le dérivé chlorométhylé (V) (déjà connu de von Braun (10)) qui leur permet d'obtenir



l'aldéhyde *p*-cyclohexylbenzoïque, et l'acide *p*-cyclohexyl-phénylacétique (VI). Au cours de ce travail, nous avons obtenu ce dernier corps en saponifiant le *p*-cyclohexyl-phénylacétonitrile (VII), que nous avons préparé pour la première fois en condensant (V) avec le cyanure de potassium. Le chlorométhylé (V) est très

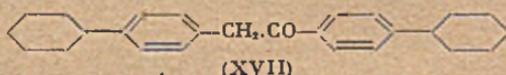
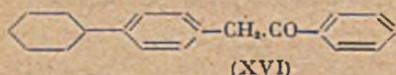


réactif, car lorsqu'on opère cette réaction dans l'alcool, on obtient, à côté de (VII), une grosse quantité de *p*-cyclohexylbenzyl-éthoxyde (VIII). Le nitrile (VII) réagit sur la *p*-nitrosodiméthyl-aniline en présence d'une trace d'alcali pour donner l'azométhine (IX); lorsque l'on effectue cette réaction à chaud, on obtient très peu d'azométhine, et surtout la nitrone correspondante (X), ce qui est tout à fait en accord avec les travaux de nombreux auteurs sur le mécanisme de la condensation des dérivés nitrosés avec les corps à groupements méthyléniques actifs (11). L'azométhine (IX) est très facilement hydrolysée par l'acide sulfurique dilué chaud en cyanure de *p*-cyclohexylbenzoyle (XI) qui, à son tour, peut subir l'hydrolyse alcaline, fournissant l'acide *p*-cyclohexylbenzoïque (IV), avec de très mauvais rendements, il est vrai. Le fait que le nitrile (VII) possède dans sa molécule un groupe méthylène actif est également montré par la possibilité de condenser ce corps avec les aldéhydes aromatiques (benzaldéhyde) ou le furfurole en présence d'éthylate de Na. On obtient ainsi avec la plus grande facilité, dans le premier cas, le nitrile α -*p*-cyclohexylphényl-cinnamique (XII), dans le second cas, le nitrile

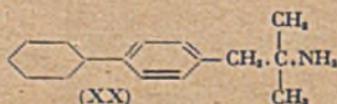
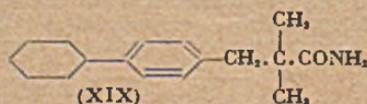
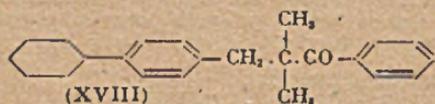


α -*p*-cyclohexylphényl-furfurylacrylique (XIII). Ces deux corps sont caractérisés par leur inertie absolue vis-à-vis de la potasse alcoolique; toutefois, leur constitution est démontrée par le fait que (XII), par exemple, peut réagir avec le benzène en présence de Cl_2Al : la double liaison fixe une molécule de ce carbure, mais, chose remarquable, la combinaison ainsi obtenue perd son radical cyclohexyle, qui est « accepté » par une seconde molécule de benzène, de sorte qu'on obtient finalement du cyclohexylbenzène et un mélange de (XIV) et de (XV). Un pareil transport de radical d'une molécule à une autre est chose courante dans la série tertiobutylique (5), mais il ne semble pas, à notre connaissance, qu'on l'ait signalé dans le cas du radical cyclohexyle. Le mélange des nitriles (XIV) et (XV) se laisse facilement hydrolyser par l'acide sulfurique à 90/0 en un mélange également amorphe et irrésoluble des deux amides correspondantes.

Le chlorure de l'acide *p*-cyclohexyl-phénylacétique (VI), traité par Cl_2Al en solution benzénique, donne lieu également à un phénomène de transport: on obtient en effet du cyclohexylbenzène, de la désoxybenzoïne ordinaire, et seulement une faible proportion de *p*-cyclohexyl-désoxybenzoïne (XVI). Au contraire, en

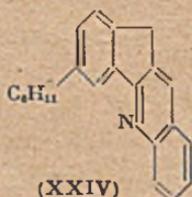
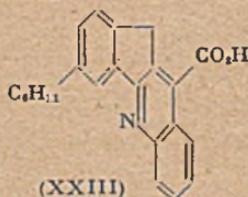
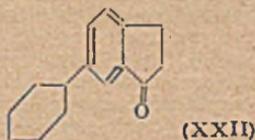
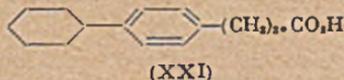


milieu nitrobenzénique, il se condense facilement avec le cyclohexylbenzène pour donner la γ -*p*-dicyclohexyl-désoxybenzoïne (XVIII); dans ce cas, on n'a pas observé de coupure des radicaux cyclohexyles. Les deux cétones (XVI) et (XVII) sont tout à fait peu réactives: par exemple, après 24 heures d'ébullition avec l'isatine en solution alcoolique alcaline, (XVII) n'a fourni que des traces de l'acide cinchoninique correspondant. Au cours d'une série de recherches sur les relations entre l'activité physiologique et la structure moléculaire des ω -phényléthylamine (12), nous avons pu observer en collaboration avec Ch. Mertzner, que les ω -phényléthylamines α,α -disubstituées sont particulièrement intéressantes. Au cours du présent travail nous avons condensé le chlorure de *p*-cyclohexylbenzyle (V) avec l'isopropylphényl-cétone sodée par NH_2Na ; la cétone (XVIII) ainsi obtenue, traitée à



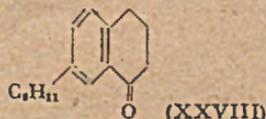
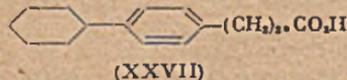
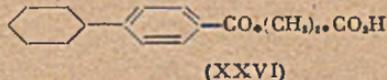
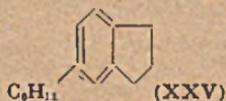
nouveau par l'amidure de Na, se scinde aisément en amide (XIX), lequel, traité par l'hypobromite de Na en milieu alcalin, se transforme en isocyanate de paracyclohexyl- α,α -diméthyl-phényléthyle $C_6H_{11}-C_6H_4-CH_2-C(CH_3)_2-N=C=O$. Cet isocyanate est hydrolysé (Ch. Mentzer) par ClH concentré en chlorhydrate de l'amine (XX), qui, par ailleurs, ne semble pas posséder de pouvoir anesthésique local. En tout cas, alors que la plupart des molécules α,α -disubstituées sont assez rebelles à la cristallisation, les dérivés équivalents du cyclohexylbenzène sont très bien cristallisés: par exemple, l'amine (XX) est solide, et bien cristallisée ainsi que ses dérivés: picrate, chlorhydrate, dérivé benzoylé, etc.

Le dérivé chlorométhylé (V) se condense avec de très bons rendements avec le malonate d'éthyle sodé, ce qui fournit après les stades habituels, l'acide ω -*p*-cyclohexyl-phénylpropionique (XXI). Le chlorure de cet acide engendre par cyclisation

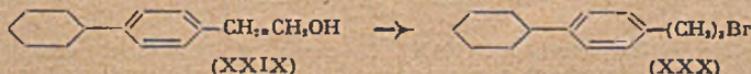


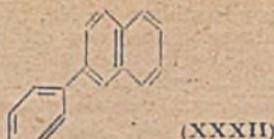
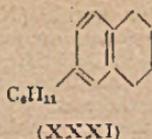
la 6-cyclohexyl-1-indanone (XXII) (la réaction ayant été effectuée au sein du benzène en présence de Cl_2Al), il y a eu partiellement transport du radical cyclohexyle sur le benzène, avec formation d'un peu de cyclohexylbenzène et d' α -indanone). La cétone (XXII) est remarquablement bien cristallisée, et est très réactive: elle fournit en effet très facilement une semicarbazone, et réagit avec l'isatine en milieu potassique pour donner l'acide 3-cyclohexyl-5-aza-6.7-benzofluorène-8-carboxylique (XXIII), qui engendre par perte de CO_2 , le 3-cyclohexyl-5-aza-6.7-benzofluorène (XXIV). Elle fournit, en outre, par réduction selon la méthode de Clemmensen, le 6-cyclohexyl-indane (XXV) sous la forme d'un liquide incolore, tout à fait fluide et stable.

Le cyclohexylbenzène se condense assez facilement avec l'anhydride succinique au sein du nitrobenzène, pour donner l'acide β -*p*-cyclohexylbenzoyl-propionique (XXVI), qui se laisse assez difficilement réduire par la méthode de Clemmensen

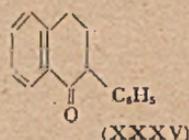
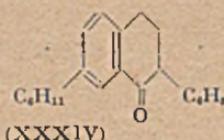
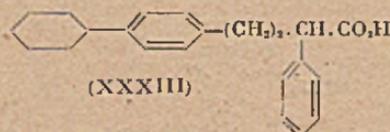


en acide γ -*p*-cyclohexyl-phénylbutyrique (XXVII). Cet acide donne un chlorure qui, traité par Cl_2Al au sein du benzène, a donné lieu aux mêmes phénomènes de transport déjà observés ci-dessus: il se forme en effet dans cette réaction du cyclohexylbenzène et de la tétralone- α ordinaire à côté de la 7-cyclohexyl-1-tétralone (XXVIII). Ce dernier corps a été synthétisé d'une autre façon: le *p*-bromo-cyclohexylbenzène (II) fournit un dérivé organomagnésien qui réagit avec l'oxyde d'éthylène pour engendrer l'alcool *p*-cyclohexyl-phényléthylrique (XXIX). L'éther bromhydrique de cet alcool (XXX) donne par synthèse malonique habituelle l'acide (XXVII) déjà décrit plus haut. La 7-cyclohexyl-1-tétralone, à l'encontre

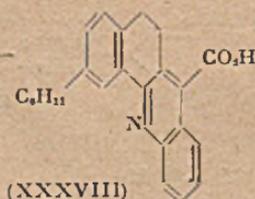
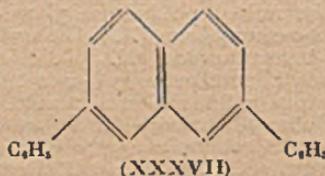
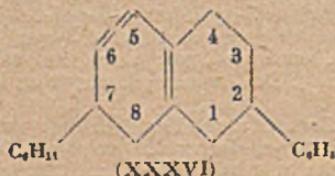




de son homologue inférieur, la 6-cyclohexyl-1-indanone, n'est pas isolable à l'état cristallisé. C'est là un fait que nous avons déjà remarqué à propos d'autres couples tétralone-indanone, et que nous avons essayé d'expliquer en admettant que les tétralones envisagées sont en réalité des mélanges de plusieurs isomères (13), alors que les indanones correspondantes correspondraient à une structure univoque (XXVIII) se laisse réduire selon Clemmensen en β -ar-cyclohexyl-tétraline (XXXI). Ce corps est probablement l'un des constituants des mélanges de cyclohexyltétralines que divers auteurs (Bodroux (2), Pokrowskaja et Stepanzawa (14) ont pu préparer en condensant le cyclohexène avec la tétraline. Sa constitution est fixée par la déshydrogénation au moyen de sélénium, fournissant avec d'excellents rendements, le β -phényl-naphtalène connu depuis longtemps. C'est là une méthode particulièrement commode, pour préparer (XXXII), la plupart des méthodes préconisées actuellement pour préparer le β -phényl-naphtalène étant assez laborieuses (15).

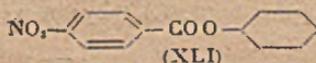
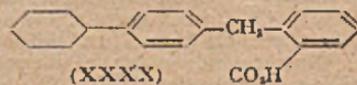
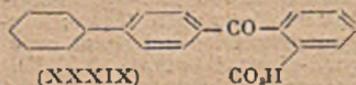


En condensant le bromure (XXX) avec le phénylmalonate d'éthyle, on obtient l'acide γ -p-cyclohexylphényl- α -phénylbutyrique (XXXIII), dont le chlorure est cyclisable en 2-phényl-7-cyclohexyl-1-tétralone (XXXIV) (la cyclisation ayant été effectuée par Cl_2, Al au sein du benzène, on obtient également du cyclohexylbenzène et de la 2-phényl-1-tétralone (XXXV). La cétone (XXXIV) a pu être réduite selon la méthode de Clemmensen en 7-cyclohexyl-2-phényltétraline (XXXVI), dont la constitution est fixée par sa déshydrogénation au moyen du



sélénium en 2,7-diphényl-naphtalène (XXXVII) identique à celui récemment préparé selon une autre méthode par Hey et Lawton (16). Enfin, notons que la cétone (XXXVIII) se condense aisément avec l'isatine en milieu alcalin pour donner naissance à l'acide 2-cyclohexyl-12-aza-benzanthracène-7-carbonique (XXXVIII).

De même qu'avec l'anhydrique succinique, le cyclohexylbenzène peut être condensé facilement avec l'anhydride phtalique. On obtient ainsi l'acide 2-p-



cyclohexylbenzoyl-benzoïque (XXXIX). Ce corps est facilement réduit par la poudre de zinc et l'ammoniaque en acide 2-p-cyclohexylbenzylbenzoïque (LX).

Il résulte de toute cette étude que nous venons de faire, que le cyclohexylbenzène se prête admirablement à la synthèse organique tout comme le toluène ou d'autres homologues du benzène; les composés qui prennent naissance sont en général doués d'une grande faculté de cristallisation et d'une assez grande solubilité dans les solvants organiques usuels; enfin, la présence d'un radical cyclohexyle dans une molécule organique lui confère une grande fragilité vis-à-vis des chlorures métalliques, fait qui est à rapprocher de ce que l'on observe dans le cas des substances possédant le radical tertio-butyle ou le radical isopropyle. Notons pour terminer que le radical cyclohexyle semble posséder également des propriétés physiologiques remarquables, car le paranitrobenzoate de cyclohexyle (XLI) que nous avons préparé pour la première fois est doué de propriétés antipneumococciques remarquables, ainsi que d'un pouvoir inhibiteur considérable de la croissance du bacille de la tuberculose.

D'autres séries de recherches analogues à celles-ci sont en cours sur les mêmes thèmes.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

1° *Préparation du cyclohexylbenzène.* — On emploie la technique à l'acide sulfurique préconisée par « Organic Syntheses » (tome 19, page 36), mais on ne refroidit pas le mélange réactionnel, qui s'échauffe jusqu'à 60°. Après le traitement indiqué, on recueille: 250 g de cyclohexylbenzène $E_{11} = 115^\circ$, $E_{12} = 120^\circ-122^\circ$, puis 50 g de dicyclohexylbenzène $E_{11} = 192^\circ-195^\circ$.

2° *Condensation du cyclohexylbenzène avec l'anhydride phthalique.* — 15 g de cyclohexylbenzène et 10 g d'anhydride phthalique sont dissous dans 150 cm³ de benzène. On refroidit le mélange dans l'eau glacée et ajoute peu à peu 20 g de Cl₂Al pulvérisé finement. On laisse une nuit à température ordinaire et fait le vide pendant 3 heures puis décompose par la glace chlorhydrique. La couche organique est lavée à fond à l'eau, et extraite plusieurs fois avec de petites portions de solution de CO₂Na₂ à 10 0/0. On acidifie les extraits alcalins avec ClH, essore l'acide précipité et le cristallise dans un mélange de ligroïne et de toluène. On obtient ainsi de fins cristaux F. 179°-180°, se dissolvant dans l'acide sulfurique pur en jaune orangé. C'est l'acide (XXXIX).

C₁₆H₁₈O₂ Trouvé C 77,61 H 6,70 Calculé C 77,9 H 6,50

3° *Acide 2-p-cyclohexylbenzyl-benzoïque (IL).* — 10 g de l'acide cétonique précédent sont chauffés avec un mélange de 45 g de zinc en poudre (activé par 15 cm³ d'une solution saturée en SO₂Cu), 125 cm³ d'ammoniaque concentrée, 125 cm³ d'eau et 30 cm³ de lessive de soude concentrée, au bain-marie pendant 24 heures. On filtre, acidifie fortement le filtrat d'une part, le résidu de l'autre par ClH pur, épuise à fond les deux parties avec de l'éther, sèche la solution étherée sur SO₂Mg et évapore l'éther: il reste une huile incolore, visqueuse, qui cristallise par addition de benzène. On recristallise dans ce solvant. F = 137°.

C₁₆H₁₈O₂ Trouvé C 81,51 H 7,60 Calculé C 81,68 H 7,48

4° *Acide β-p-cyclohexylbenzoyl-propionique (XXVI).* — 20 g de cyclohexylbenzène et 12,5 g d'anhydride succinique sont dissous dans 100 g de nitrobenzène; la solution est refroidie à 0°, puis en l'espace d'une heure, on ajoute 20 g de Cl₂Al, puis laisse 48 heures à température ordinaire. On fait le vide 1 heure, décompose par la glace chlorhydrique, entraîne à la vapeur le nitrobenzène et le carbure en excès, dissout la masse obtenue dans une solution de CO₂Na₂ et filtre à chaud: par refroidissement, le sel de Na de l'acide cherché cristallise en larges paillettes. Après acidification, on obtient l'acide libre qu'on essore, lave et sèche; après cristallisation du benzène où le produit se dissout peu à froid, on a des aiguilles incolores F = 134°, se colorant en jaune pâle par l'acide sulfurique.

C₁₆H₁₈O₂ Trouvé C 78,86 H 7,76 Calculé C 78,84 H 7,69

5° *Acide γ-p-cyclohexyl-phénylbutyrique (XXVII).* — La réduction de l'acide précédent se fait comme d'habitude (méthode de Clemmensen modifiée par Martin). Durée de chauffe: 4 jours. Après le traitement habituel, on a l'acide cherché $E_{11} = 240^\circ$, cristallisant du mélange benzène+ligroïne en aiguilles prismatiques F = 47°, restant facilement en surfusion.

C₁₇H₂₀O₂ Trouvé C 77,91 H 8,07 Calculé C 78,05 H 8,94

Le chlorure d'acide (obtenu par SOCl₂) est un liquide visqueux $E_{11} = 185^\circ-190^\circ$; l'amide, obtenu à partir de ce chlorure et de l'ammoniaque concentrée, cristallise du benzène (où il est peu soluble) en aiguilles feutrées. F = 128°.

C₁₇H₂₂ON Trouvé N 5,85 Calculé N 5,70

6° *7-cyclohexyl-1-tétralone* (XXVIII). — 6 g du chlorure d'acide précédent dissous dans 60 cm³ de benzène refroidi à 0° sont additionnés de 5 g de Cl₄Al en poudre fine; on laisse reposer la nuit à température ordinaire, fait le vide 15 minutes, décompose et traite comme d'ordinaire. A la distillation, on recueille vers 110°-150°, sous 15 mm, 3 g d'un mélange de cyclohexylbenzène et de tétralone caractérisée par sa semicarbazone; vers 213°-215° sous 16 mm, on a une fraction qui, rectifiée, distille vers 222°-224° sous 21 mm: c'est la cétone cherchée (3 g), qui se présente sous forme d'un liquide très visqueux, faiblement jaunâtre.

C₁₄H₂₀O Trouvé C 83,92 H 8,77 Calculé C 84,21 H 8,77

La semicarbazone (obtenue après 12 heures de contact) cristallise de l'alcool en aiguilles brillantes, rougissant par la chaleur, F = 270°-271° (avec décomposition).

7° *β-ar.-cyclohexyl-tétraline* (XXXI). — On a réduit la cétone ci-dessus pendant 3 jours selon Clemmensen-Martin. Liquide huileux E₂₂ = 192°-195°.

C₁₄H₁₄ Trouvé C 89,57 H 10,28 Calculé C 89,71 H 10,50

8° *β-phényl-naphthalène* (XXXII). — Le corps précédent est chauffé avec le poids théorique de sélénium à 335°-340° pendant 15 heures, on reprend à l'éther, lave à la soude aqueuse diluée, puis à l'eau, sèche sur SO₂Mg, et chasse le solvant. A la distillation, on obtient avec des rendements très bons le corps cherché E₁₁: 180°-185°, cristallisant de l'alcool (très peu soluble) en paillettes lustrées F. = 101° (Hey et Lawton indiquent 101°-102°).

9° *Acide 2-cyclohexyl-12-aza-benzanthracène-7-carbonique* (XXXVIII). — Des quantités équimoléculaires de cétone (XXVIII) et d'isatine sont chauffées dans le minimum d'alcool avec trois molécules de KOH (dissoutes dans un peu d'eau) au bain-marie pendant 24 heures. On dilue le produit de la réaction à l'eau, épuise l'insoluble à l'éther, et acidifie la couche aqueuse: il se fait un précipité jaune clair insoluble dans l'acide acétique. On l'essore, le lave à fond à l'eau, et l'épuise plusieurs fois à l'alcool bouillant. Le résidu obtenu est presque incolore et se décompose progressivement par chauffage.

C₁₁H₁₃O₂N Trouvé N 4,2 Calculé N 3,9

Par distillation sous haut vide, il y a départ d'eau et obtention d'une résine jaune, fournissant un picrate jaune très peu soluble dans l'alcool. Malheureusement, la purification du corps ainsi obtenu n'a pu être réalisée complètement.

10° *Alcool p-cyclohexyl-phényléthylique* (XXIX). — Le *p*-bromocyclohexylbenzène (II) a été préparé avec de bons rendements selon les indications de Bodroux, par action du brome sur le cyclohexylbenzène E₁₄ = 158°. 145 g de ce dérivé bromé sont dissous dans 500 cm³ d'éther anhydre, et la solution obtenue est ajoutée peu à peu à 14,5 g de Mg activé par un petit cristal d'iode. L'opération dure 4 heures; on chauffe ensuite une heure, laisse refroidir jusqu'à -10° au moyen d'un mélange glace + sel, et ajoute alors goutte à goutte 30 g d'oxyde d'éthylène en solution dans 30 cm³ d'éther anhydre: la réaction est assez violente; on agit de temps en temps, laisse reposer une nuit à température ordinaire, et chasse ensuite l'éther vers 60°-70° pendant trois heures. On décompose par la glace chlorhydrique, reprend à l'éther, lave la solution éthérée à l'eau, puis avec une solution de CO₂Na₂, enfin à l'eau, sèche sur SO₂Mg et chasse le solvant. A la distillation, il passe 30 g de cyclohexylbenzène, puis 50 g de l'alcool cherché: c'est un liquide incolore, sirupeux, d'odeur faible et agréable, F₁₄ = 190°-195°.

C₁₄H₂₀O Trouvé C 82,10 H 9,95 Calculé C 82,35 H 9,80

La phényluréthane s'obtient facilement en mélangeant des quantités égales d'isocyanate de phényle et de l'alcool précédent: après quelques heures de contact à l'abri de l'humidité, tout se prend en masse: on pulvérise cette masse avec du benzène, essore, lave à fond au benzène, et recristallise le produit dans le méthanol où il est peu soluble à froid, très soluble à chaud; touffes de belles aiguilles trapues F = 100°.

C₁₁H₁₃O₂N Trouvé N 4,26 Calculé N 4,33

11° *Ether bromhydrique* (XXX) de l'alcool précédent. — 50 g de l'alcool (XXIX) en solution dans 100 g de chloroforme sont additionnés de 28 g de PBr₃ dissous dans 30 cm³ de chloroforme; on chauffe 30 minutes au bain-marie après avoir abandonné le mélange 6 heures à température ordinaire; on décompose par la glace, lave à l'eau la couche organique, puis à la soude aqueuse diluée, enfin à l'eau, sèche sur SO₂Mg et chasse le solvant. A la distillation, le bromure cherché passe sous 14 mm à 188°-190° (poids obtenu: 30 g); liquide d'odeur faible, aromatique, de consistance assez fluide.

C₁₄H₁₈Br Trouvé Br 29,52 Calculé Br 29,9

12° *Synthèse malonique de l'acide (XXVII)*. — 18 g de malonate d'éthyle sont sodés par 2,3 g de Na dans 25 cm³ d'alcool absolu; on ajoute ensuite 27 g de bromure précédant, chauffe 6 heures, verse dans l'eau après refroidissement, et traite comme d'ordinaire. On obtient 20 g de ω -p-cyclohexylphényléthyl-malonate d'éthyle sous forme d'un liquide visqueux incolore E₁₁ = 245°-248°.

Par saponification au moyen de potasse alcoolique (2 heures au reflux), on obtient l'acide ω -p-cyclohexylphényléthyl-malonique, dont le sel de Na est soluble à chaud dans l'alcool et peu soluble dans l'eau froide; par cristallisation d'un mélange alcool-benzène, on obtient des aiguilles fines fondant à 175° avec perte de CO₂. En distillant le résidu de la décarboxylation, on retombe sur l'acide (XXVII) déjà préparé E₁₁₋₁₂ = 234°-236°.

13° *Acide γ -p-cyclohexylphényl- α -phényl-butérique (XXXIII)*. — 10 g de phényl-malonate d'éthyle sont dissous dans un mélange de 50 cm³ de xylène et 1 g de Na pulvérisé et on chauffe à reflux jusqu'à disparition du sodium (1 heure environ); on ajoute ensuite 10 g de bromure (XXX) après refroidissement, et chauffe encore 24 heures au reflux. Après le traitement habituel, on obtient 8 g d'un liquide visqueux E₁₋₄ = 245°-255°: c'est le malonate cherché, qu'on saponifie par chauffage au reflux pendant 10 heures, avec la potasse alcoolique en excès. L'acide malonique est facilement décarboxylé en acide (XXXIII), liquide très visqueux E_{2,3} = 260° environ, et cristallisant du benzène en une poudre microcristalline F = 134°.

C₂₁H₂₄O₂ Trouvé C 81,75 H 8,20 Calculé C 81,98 H 8,07

14° *Cyclisation de (XXXIII) en 2-phényl-7-cyclohexyl-1-tétralone (XXIV)*. — On fait le chlorure d'acide du corps précédent au moyen de SOCl₂; ce chlorure traité par l'ammoniaque concentrée pendant plusieurs jours à froid, fournit une amide solide cristallisant du benzène en une poudre fine F = 106°-107°.

C₂₁H₂₁ON₄ Trouvé N 4,57 Calculé N 4,36

Le chlorure d'acide est cyclisé par Cl₂Al (5 g) dans 50 cm³ de benzène déthiophéné refroidi à 0°; après 12 heures de séjour à température ordinaire, on fait le vide pendant 10 minutes, et décompose comme d'ordinaire. A la distillation, il passe: 0,50 g de cyclohexylbenzène, 1 g de phényltétralone E₁ = 190°-190° déjà connu, puis 3 g de la tétralone cherchée (XXXIV) sous forme d'un liquide très visqueux E_{1,7} = 240°-250°.

C₂₁H₂₀O Trouvé C 86,57 H 7,98 Calculé C 86,84 H 7,89

15° *Obtention du 2,7-diphényl-naphtalène (XXXVII)*. — La cétone précédente est réduite selon Clemmensen pendant 3 jours environ. On obtient alors la 7-cyclohexyl-2-phényltétraline (XXXVI) sous forme d'un liquide très visqueux E_{1,7} = 190°-200°. La constitution de ce corps est fixée par sa déshydrogénation au moyen de la quantité calculée de Se vers 330°-340° pendant 15 heures en 2,7-diphényl-naphtalène cristallisant de l'alcool en plaques lustrées F = 142°-143°.

16° *p-Chlorométhyl-cyclohexylbenzène (V)*. — S'effectue d'après les données de la littérature selon la méthode habituelle (agiter fortement un mélange à 60° de trioxyméthylène, de Cl₂Zn anhydre, et de cyclohexylbenzène, en faisant passer un courant de ClH sec. Après décantation de la couche visqueuse inférieure, lavage à l'eau, et traitement habituel, on a un liquide incolore, assez visqueux, qu'on soumet aux diverses réactions sans le distiller.

17° *Cyanure de p-cyclohexyl-benzyle (VII)*. — 100 g du dérivé chlorométhylé précédent sont additionnés à un mélange de 300 cm³ d'alcool et 50 g de CNK dissous dans le minimum d'eau; on chauffe 2 heures au reflux, chasse l'alcool, verse dans l'eau, reprend à l'éther, etc. A la distillation, on constate l'existence de deux fractions:

a) L'une correspond au dérivé éthoxylé (VIII), liquide assez fluide E₁₃ = 175°-177°, d'odeur agréable.

C₁₄H₂₀O Trouvé C 82,41 H 10,23 Calculé C 82,56 H 10,09

b) L'autre correspond au nitrile cherché: liquide d'odeur agréable, E₁₃: 189°-192° cristallisant de l'alcool en longues aiguilles soyeuses F = 38° environ.

C₁₄H₁₇N Trouvé N 7,00 Calculé N 7,03

Remarquons que, chose curieuse, le nitrilé ainsi préparé ne contient aucune trace de la carbylamine correspondante qui serait facilement reconnaissable à l'odeur désagréable, comme c'est le cas pour tous les nitriles préparés habituellement par la méthode aux cyanures.

18° *Condensation de (VII) avec la p-nitrosodiméthyl-aniline*. — 5 g de nitrile et 4 g de nitrosodiméthylaniline sont dissous ensemble dans le minimum d'alcool à 95°. On tiédit le mélange, et ajoute 3 gouttes de KOH à 25 0/0; il y a aussitôt virage de la couleur du vert au brun rouge, et il se dépose bientôt une huile qui se

solidifie par refroidissement. Par cristallisation fractionnée dans l'alcool, on sépare :

a) Un peu de l'azométhine cherchée (*p*-diméthylanimoanile du cyanure de *p*-cyclohexylbenzoyle (IX) cristallisant de l'alcool en petites aiguilles rouge orangé $F = 124^{\circ}$ - 125° environ.

$C_{17}H_{15}N_2$ Trouvé N 12,53 Calculé N 12,68

b) Des cristaux jaunes (de l'acide acétique) $F = 197^{\circ}$ - 198° (avec suintement préalable), en forme de paillettes. C'est la nitrone (X).

$C_{21}H_{19}ON_2$ Trouvé N 12,4 Calculé N 12,1

L'hydrolyse acide de l'azométhine (IX) conduit à une huile jaune, cristallisant de l'éther de pétrole en belles aiguilles allongées jaune vif $F = 50^{\circ}$. C'est le cyanure de *p*-cyclohexyl-benzoyle (XI).

$C_{11}H_{11}ON$ Trouvé N 6,39 Calculé N 6,54

L'hydrolyse alcaline de ce nitrile conduit à une faible quantité d'acide *p*-cyclohexyl benzoyle (IV) $F = 197^{\circ}$ (de l'acide acétique).

19° Condensation de (VII) avec le benzaldéhyde. — 5 g de nitrile et 2,8 g d'aldéhyde benzoïque sont mélangés avec quelques cm d'alcool absolu; on ajoute 2 cm environ d'une solution de réactif de Claisen (éthylate de Na à 10 0/0 dans l'alcool absolu) et agite bien: après quelques minutes, tout se prend en masse. On essore, lave à l'alcool puis à l'eau, et recristallise dans l'alcool; on obtient ainsi de belles lamelles parallélépipédiques très peu solubles, $F = 117^{\circ}$. C'est le composé (XII). Rendement 80 0/0.

$C_{11}H_{11}N$ Trouvé N 4,60 Calculé N 4,87

20° Condensation de (VII) avec le furfurole. — On emploie la même technique à partir de 5 g de nitrile et 2,5 g de furfurole. Belles lamelles brillantes $F = 64^{\circ}$. Le rendement est inférieur au précédent.

$C_{11}H_{11}ON$ Trouvé N 4,92 Calculé N 5,05

Ce corps (XIII) ainsi que le précédent (XII) restent inaltérés après plusieurs jours de chauffage au reflux avec KOH alcoolique; on n'a obtenu aucune trace des acides correspondants, bien qu'on ait constaté au cours de l'opération un léger dégagement d'ammoniac.

21° Condensation de (XII) avec le benzène. — 5 g de nitrile sont dissous dans 50 cm de benzène anhydre; on ajoute peu à peu à cette solution 6 g de Cl_2Al pulvérisé, et abandonne le mélange 24 heures à température ordinaire. Après le traitement habituel, on sépare à la distillation :

a) 1,5 g environ de cyclohexylbenzène, reconnaissable à son odeur forte et à sa température d'ébullition $E_{11} = 120^{\circ}$ - 125° ;

b) Une fraction intermédiaire, liquide visqueux $E_2 = 140^{\circ}$ - 200° ;

c) Une résine fortement visqueuse $E_2 > 200^{\circ}$ se prenant en une masse amorphe, et dont la composition correspond grossièrement à un mélange des deux isomères possibles (XIV) et (XV).

$C_{17}H_{17}H_{17}N$ Trouvé N 3,10 Calculé N 3,83

Cette résine, traitée par SO_3H_2 contenant 10 0/0 d'eau au bain-marie, donne une amide amorphe.

22° Saponification de (VII). — 25 g de nitrile (CII) sont chauffés 36 heures avec un excès de potasse alcoolique. Après le traitement habituel, on obtient 20 g d'acide *p*-cyclohexyl-phénylacétique déjà connu (VI) et préparé par une autre voie par Bodro x (action de CO_2 sur le magnésien de (V). Le chlorure d'acide correspondant $C_{11}H_{11}OCl$ est un liquide assez fluide, $E_2 = 165^{\circ}$ - 166° ; traité par NH_3 concentré, il donne la *p*-cyclohexyl-phénylacétamide $C_{11}H_{15}ON$ cristallisant du benzène (peu soluble) en aiguilles soyeuses $F = 163^{\circ}$.

: Trouvé N 6,37 Calculé N 6,45

23° *p*-cyclohexyl-désoxybenzoïne (XVI). — 10 g du chlorure d'acide précédent dissous dans 50 cm de benzène sont traités par 7 g de Cl_2Al à 0° ; après 12 heures de séjour à température ordinaire, on traite comme d'habitude. A la distillation, on sépare :

a) 2,5 g de cyclohexylbenzène $E_{11} = 120^{\circ}$ - 125° ;

b) 4 g de désoxybenzoïne $E_{11} = 180^{\circ}$ - 190° ;

c) 2 g d'une fraction intermédiaire;

d) 2 g du corps cherché $E_{11} = 260^{\circ}$ - 270° , qui cristallise de l'alcool en paillettes brillantes $F = 103^{\circ}$.

$C_{11}H_{11}O$ Trouvé C 86,05 H 8,10 Calculé C 86,32 H 7,91

24° p.p'-dicyclohexyl-désoxybenzoïne (XVII). — 10 g du chlorure de l'acide (VI) et 10 g de cyclohexylbenzène sont dissous dans 50 cm³ de nitrobenzène; on refroidit à 0° et ajoute 7 g de Cl₂Al; après 48 heures de repos à température ordinaire, puis une heure de vide, et traitement habituel, on obtient 5 g de (XVII), E_{1,2,3,7} = 250°-260°, très peu soluble dans l'alcool d'où il cristallise en aiguilles soyeuses F = 146°.

C₁₈H₂₀O Trouvé C 86,4 H 9,00 Calculé C 86,66 H 8,88

Ce corps, chauffé 48 heures avec l'isatine en milieu alcalin, n'a fourni que des traces de l'acide cinchoninique correspondant.

25° Condensation de (V) avec l'isopropyl-phényl-cétone. — 32 g d'isopropyl-phénylcétone sont sodées par 8,9 g de NH₂Na dans 200 cm³ de benzène anhydre. Après addition de 45 g de (V), et 12 heures de chauffage au reflux, on traite comme d'ordinaire, et obtient 47 g d'un liquide jaunâtre très visqueux E₂ = 223°-226°. C'est la cétone (XVIII).

C₁₈H₂₀O Trouvé C 86,0 H 8,92 Calculé C 86,25 H 8,75

47 g de cétone (XVIII) sont traités 12 heures au reflux par 10 g de NH₂Na dans 200 cm³ de toluène: après refroidissement, on verse dans l'eau acidulée par CH₃CO₂H, lave à l'eau sèche sur SO₄Mg et chasse le toluène sous vide. La masse obtenue cristallise du benzène en paillettes brillantes F = 125°: c'est l'amide (XIX):

C₁₇H₁₉ON Trouvé N 5,28 Calculé N 5,38

26° ω.[α,α-diméthyl-p-cyclohexylphényl]-éthylamine (XX). [La préparation cidessous est due à M. Mentzer.] — La dégradation de l'amide (XIX) par l'hypobromite de Na conduit à l'isocyanate correspondant: liquide peu odorant, E₂ = 145°-150°.

C₁₇H₂₃ON Trouvé N 5,28 Calculé N 5,38

Cet isocyanate, traité par ClH concentré bouillant, donne le chlorhydrate de l'amine correspondante (XX), cristallisant de l'alcool additionné de benzène en aiguilles soyeuses ou à plaques transparentes. Ce chlorhydrate, décomposé par NaOH concentrée à chaud, engendre l'amine libre: liquide incolore E₂ = 157°-159°, cristallisant de l'éther de pétrole en aiguilles prismatiques F = 45°.

C₁₆H₂₃N Trouvé N 6,0 Calculé N 6,05

Elle peut être caractérisée par son picrate, cristallisant de l'alcool en aiguilles jaunes F. instantané vers 175°. Le dérivé benzoylé préparé par action du chlorure de benzoyle sur l'amine dissoute dans un excès de pyridine, cristallise du mélange toluène + ligroïne en aiguilles incolores F = 135°.

C₁₉H₂₃ON Trouvé N 4,10 Calculé N 4,18

Cet amide n'a pu être cyclisé en dérivé isoquinoléique par chauffage avec POCl₃ au sein du xylène (le produit obtenu n'a pas donné de picrate cristallisé).

27° Synthèse de l'acide ω.p-cyclohexyl-phénylpropionique (XXI). — 90 g de malonate d'éthyle sont sodés par 11 g de Na dans 120 g d'alcool absolu. On ajoute 100 g de chlorométhyle (V) et chauffe 6 heures au reflux; on chasse l'alcool, décompose par l'eau et traite comme d'habitude. Le malonate substitué obtenu est un liquide sirupeux (100 g) E_{1,2} = 230°-232°. L'acide malonique qui en dérive par saponification cristallise du benzène en une poudre microcristalline F = 163° (avec perte de CO₂). L'acide (XXI) distille à 225°-230° sous 15-16 mm et cristallise du benzène en belles aiguilles fines brillantes F = 125°, peu solubles à froid, très solubles à chaud.

C₁₈H₂₀O₂ Trouvé C 77,4 H 8,81 Calculé C 77,56 H 8,62

Le chlorure d'acide correspondant a été préparé au moyen de SOCl₂ au sein du benzène. C'est un liquide E_{1,2,3} = 170°-172°, donnant avec l'ammoniac un amide cristallisant du benzène en paillettes brillantes F = 167°.

C₁₈H₂₁ON Trouvé N 6,0 Calculé N 6,06

28° 6-cyclohexyl-1-indanone (XXII). — 15 g de chlorure d'acide dans 50 cm³ de benzène anhydre sont traités à 0° par Cl₂Al. On laisse 12 heures à température ordinaire, et traite comme d'habitude. On obtient ainsi:

a) 6 g d'un mélange de cyclohexylbenzène et d'indanone-α, E_{1,2} = 100° à 130°.

b) 7 g de la cétone cherchée E_{1,2,3,4} = 203°-205°, cristallisant de l'alcool (où elle est très soluble à chaud) en longues aiguilles F = 87°.

C₁₈H₂₀O Trouvé C 84,10 H 8,7 Calculé C 84,11 H 8,4

La semicarbazone se fait instantanément, et cristallise de l'alcool (très peu soluble) en une poudre microcristalline se décomposant par la chaleur au-dessus de 230° avec noircissement.

29° Condensation de (XXII) avec l'isaline. — 2,4 g de cétone et 1,6 g d'isatine sont chauffés 48 heures au bain-marie avec une solution hydroalcoolique de 1,7 g de potasse caustique. On dilue à l'eau, épuise l'insoluble par l'éther, acidifie la couche aqueuse à l'acide acétique : l'acide (XXIII) précipite à l'état d'une masse amorphe jaunâtre, qu'on purifie par extraction à l'alcool bouillant. La poudre insoluble restante est alors presque incolore, et se décompose par la chaleur progressivement en perdant CO₂.

C₁₃H₁₁O₂N Trouvé N 4,17 Calculé N 4,08

Le résidu de la décarboxylation, distillé sous haut vide (E₁ = 240°-250° environ) constitue une huile très visqueuse cristallisant de l'alcool en fins cristaux incolores, assez solubles, F = 129°. C'est le 3-cyclohexyl-5-aza-6,7-benzofluorène (XXIV).

C₂₂H₁₁N Trouvé N 3,17 Calculé N 3,07

Ce corps fournit un picrate : poudre cristalline jaune pâle (de l'alcool où il est très peu soluble) se décomposant par la chaleur au-dessus de 200°.

30° 6-cyclohexyl-indane (XXV). — La réduction selon Clemmensen de la cétone (XXII) se fait aisément en 48 heures. Après le traitement habituel, on obtient le carbure correspondant E₁ = 174°-176° sous forme d'un liquide incolore, très fluide, d'odeur agréable.

C₁₃H₁₁ Trouvé C 90,8 H 10,1 Calculé C 90,9 H 9,09

31° p-nitrobenzoate de cyclohexyle (XLI). — Du chloruré de paranitrobenzoyle (1 molécule-g) est chauffé au bain-marie pendant 12 heures avec un gros excès de cyclohexanol (3 à 4 molécules-g). Il se fait un dégagement abondant de ClH; on laisse refroidir, verse dans l'eau, lave à fond à l'eau, puis avec une solution de CO₂Na, diluée, et enfin à l'eau, sèche sur SO₂Mg, et distille sous vide. Liquide jaune pâle E₁ = 180°, se prenant par refroidissement en un magma de cristaux jaunes, qui se présente sous la forme de belles aiguilles incolores F = 52° après recristallisation de l'alcool.

C₁₂H₁₆O₂N Trouvé N 6,12 Calculé N 6,0

(1) LIEBIGS, *Ann.*, 1901, 318, 309. — (2) *Ann. de Chim.* [10], 1929, 11, 511. — (3) Voir par exemple : *Traité de chimie organique de Grignard*, Paris, 1936, 4, 297. — (4) BUU-HOI et P. CAGNIANT, *C. R., Acad. Sc.*, 1943 (sous presse). — (5) *Bull. Soc. chim.* [5], 1942, 19, 887. — (6) *J. chem. Soc.*, 1929, p. 500. — (7) *J. chem. Soc.*, 1936, p. 1593. — (8) *J. für prakt. Chem.*, 1932, 133, 95. — (9) *Bull. Soc. chim.* [5], 1939, 6, 1411. — (10) *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1933, 66, 1471. — (11) Voir par exemple v. BERGMANN, *J. chem. Soc.*, 1937, p. 1628. — (12) *Bull. Soc. chim.*, 1943 (sous presse). — (13) BUU-HOI et P. CAGNIANT, *Bull. Soc. chim.*, 1943 (sous presse). — (14) *J. chim. gén. U. R. S. S.* [71], 1939, 9, 1953. — (15) Par exemple CARTER et VAN LOON, *J. amer. chem. Soc.*, 1938, 60, 1077. — (16) *J. chem. Soc.*, 1940, p. 374.

(Laboratoire de Chimie organique de l'École Polytechnique).

N° 19. — Note de Laboratoire. — Les phtalates de cellulose; par Georges CHAMPETIER et Francine APPELL (5.1.44).

L'anhydride phtalique ne se combine pas directement par chauffage avec la cellulose ou l'hydrocellulose. En présence d'un solvant et d'une petite quantité de chlorure de zinc, il est possible d'obtenir un produit d'estérification partielle. Les meilleurs résultats sont obtenus avec l'acide mouochloracétique comme solvant. En présence de pyridine, on obtient le sel d'un triphthalate acide de cellulose C₆H₃O₇(OCO-C₆H₄-CO₂H), substance insoluble et infusible susceptible de former des esters alcooliques.

En dehors du cas de l'acétate de cellulose, les esters-sels organiques de la cellulose n'ont fait l'objet que d'un nombre restreint de travaux. Certains même n'ont été signalés, le plus souvent que dans des brevets. La préparation d'un phtalate de cellulose a été initialement indiquée par Levey (1); il s'agissait d'ailleurs d'un produit à faible taux d'estérification. Des produits plus fortement estérifiés ont été décrits industriellement et leur composition paraît pouvoir se rapprocher d'un triphthalate acide de cellulose (2).

Il nous a paru intéressant de reprendre ces études, car la cellulose est indiquée, à la suite de nombreux autres polyalcools, comme étant susceptible de se combiner à l'anhydride phtalique (3) pour former des résines glyptal, dont le type est le produit thermodurcissable de la polycondensation de la glycérine et de l'anhydride

phthalique. Il est vrai que la cellulose est alors simplement citée sans qu'aucun caractère de la réaction ou des produits formés ait été indiqué.

Essai d'estérification directe de l'anhydride phthalique par la cellulose et l'hydrocellulose.

La réaction de polycondensation de l'anhydride phthalique et de la glycérine donnant le glyptal s'effectue très simplement en chauffant le mélange des deux corps au bain d'huile à 170°. Il y a départ d'eau et formation d'une masse vitreuse dont la dureté et l'infusibilité croissent avec la durée de chauffage.

Une telle réaction ne se produit pas lorsque l'on chauffe à la même température un mélange intime d'anhydride phthalique et de cellulose de coton-linters.

Il est possible de penser que l'emploi d'une hydrocellulose, dont la réactivité chimique est plus grande que celle de la cellulose, permettrait à la condensation de s'effectuer. A cet effet, de l'hydrocellulose a été préparée en traitant de la cellulose de coton-linters par deux fois son poids d'acide chlorhydrique 3 N à la température ordinaire pendant 24 heures. La masse cellulosique a été ensuite essorée par pression, abandonnée à nouveau 24 heures, puis chauffée 30 minutes à l'étuve à 80°. L'hydrocellulose a été alors lavée à l'eau, puis avec une solution de carbonate de sodium à 0,1 0/0, à nouveau à l'eau et enfin séchée à poids constant à l'étuve à 60°. Le produit obtenu en fibres très courtes convient particulièrement bien aux réactions d'estérification habituelles. Toutefois, le mélange de cette hydrocellulose et de l'anhydride phthalique chauffé à des températures comprises entre 170° et 200° n'est le siège d'aucune réaction d'estérification même en présence d'acide phosphorique à 85 0/0. L'addition d'acide sulfurique provoque la formation d'une masse charbonneuse.

Préparation de phthalates de cellulose en présence de solvants.

Levey a obtenu un phthalate de cellulose assez faiblement estérifié en chauffant 24 heures l'hydrocellulose (10 g) avec une solution d'anhydride phthalique (30 g) dans le phthalate d'éthyle ou dans l'acide acétique en présence de chlorure de zinc fondu (2,5 g). D'après l'indice de saponification obtenu ($I_s = 73$) et la composition centésimale il s'agirait d'un composé renfermant une molécule d'acide phthalique pour 8 groupes glucose.

Nous avons repris la réaction en variant la nature du solvant, la température et le catalyseur. Dans tous les cas, on n'observe qu'une faible estérification correspondant au maximum à l'indice de saponification indiqué par Levey.

Solvant	Température	Catalyseur	Indice de saponification	Aspect du produit
Acide acétique.....	70° C	Cl ₂ Zn	30	fibres blanches
Phthalate d'éthyle.....	70° C	Cl ₂ Zn	30	—
—	175° C	Cl ₂ Zn	65	fibres noires
—	170° C	SO ₃ H ₂	non déterminé	masse charbonneuse
Dioxane.....	70° C	Cl ₂ Zn	55	fibres blanches
Benzène.....	70° C	Cl ₂ Zn	68	—
Acide monochloracétique....	70° C	sans	70	—
Xylène.....	180° C	PO ₄ H ₂	0	—

Les meilleurs résultats paraissent obtenus avec l'acide monochloracétique, sans qu'il soit nécessaire d'ajouter de chlorure de zinc. Le taux d'estérification demeure toutefois très faible. Les divers produits isolés sont insolubles dans tous les solvants usuels.

Préparation de triphthalate acide de cellulose.

Alors que l'emploi des solvants précédents ne conduit qu'à des produits faiblement estérifiés, il est possible d'après les indications du brevet de la Société Kodak, d'obtenir une fixation bien supérieure d'acide phthalique en se plaçant au sein de la pyridine. Les esters obtenus renfermeraient de 16 à 72 0/0 de radicaux phthalyl $C_6H_4 \begin{matrix} < \\ CO, H \\ CO- \end{matrix}$ combinés, c'est-à-dire pourraient se rapprocher du triphthalate acide de cellulose. Nous nous sommes attachés à reproduire la préparation de ce composé. Le produit de départ a été l'hydrocellulose préparée comme précédemment. Dans un mélange, préalablement chauffé au bain d'huile à 100°, d'anhydride phthalique (50 g) et de pyridine pure (100 cm³) (*), on ajoute 5 g d'hydrocellulose sèche et

(*) Il convient de remarquer que la pyridine pure est indispensable pour cette préparation. L'emploi de pyridine technique, riche surtout en bases homologues, ne donne aucun résultat.

l'on continue le chauffage durant 24 heures. La masse s'homogénéise et se transforme en une dispersion brune sirupeuse épaisse. On précipite, par addition de 200 cm³ d'alcool absolu, un produit apparemment fibreux, qui est essoré, lavé à l'alcool absolu, puis à l'éther et séché sous vide sulfurique.

Indice de saponification. — On peut le déterminer en solubilisant le produit de la réaction par ébullition pendant 4 heures avec une solution aqueuse de soude décinormale. Avec la soude alcoolique, la solubilisation demeure incomplète.

Trouvé : 470. *Calculé :* triphthalate acide de cellulose : 554; sel de pyridine du triphthalate acide de cellulose : 393.

Dosage d'azote (Kjeldahl) : ..

Trouvé : 2 0/0; *calculé* pour le sel de pyridine du triphthalate acide de cellulose : 4,77 0/0.

Le produit de la réaction précédente est donc constitué par un mélange de 45 0/0 du sel de pyridine du triphthalate acide de cellulose et 55 0/0 du triphthalate acide de cellulose. Cette proportion des deux produits reste sensiblement constante lorsque la durée de réaction varie de 2 heures à 24 heures. Toutefois le rendement total en produits estérifiés augmente avec le temps de chauffage.

Le mélange du triphthalate acide de cellulose et de son sel de pyridine est ensuite transformé en triphthalate acide de cellulose, en mettant 2 g du produit à gonfler dans 3 cm³ de soude normale; en dissolvant ensuite la masse par addition de 5 cm³ d'eau, puis en acidifiant, après filtration, par l'acide sulfurique 5 N en présence de Rouge Congo, on obtient un produit d'aspect fibreux qui est essoré, lavé à l'eau et séché sous vide.

Le phthalate acide de cellulose $C_6H_4O_2(O-CO-C_6H_4-CO_2H)_2$,

Indice de saponification trouvé : 556; calculé 554; *indice d'acide* trouvé : 272; calculé : 277

est une substance blanche se décomposant par chauffage sans subir de fusion, ni de résinification. Il est insoluble dans les solvants organiques habituels employés seuls ou en mélange : alcools méthylique, éthylique et butylique, acétone, éther, benzène, toluène, xylène, acétates d'éthyle, de butyle et d'amyle, phthalates d'éthyle, de butyle et d'amyle, nitrobenzène, tétrachlorure de carbone, chloroforme, white-spirit.

Le phthalate acide de cellulose donne des sels alcalins solubles dans l'eau, précipitables par acidification sous forme d'une poudre beige claire.

Esters alcooliques du triphthalate acide de cellulose.

Du fait de ses trois fonctions acide libres le triphthalate acide de cellulose donne assez aisément des esters par chauffage avec l'alcool correspondant en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique.

a) *Ester éthylique* $C_6H_4O_2(O-CO-C_6H_4-COOC_2H_5)_2$. — Le produit obtenu dans les conditions précédentes par chauffage à 100° durant 24 heures renferme encore environ 5 0/0 de phthalate acide libre. Il se ramollit vers 150° et fond à 190°. Il est soluble à froid dans l'acétone et le chloroforme. Soluble à chaud dans l'alcool méthylique, l'alcool éthylique, le phthalate d'amyle. Insoluble dans l'éther, les carbures benzéniques et l'acétate d'amyle;

b) *Ester n-butylque*. — Il est préparé dans les conditions indiquées en chauffant pendant 15 heures à 140°. Le produit obtenu n'a pas d'acidité libre. Il est infusible à 250°; il est insoluble dans l'alcool et l'acétone, employés seuls ou en mélange;

c) *Ester du glycol et ester de la glycérine*. — Obtenus par chauffage durant 10 heures à 150° ces produits sont infusibles et insolubles dans les solvants usuels. Ils renferment une certaine quantité de phthalate acide libre.

Conclusions. — L'anhydride phthalique ne se combine pas à la cellulose pour donner un ester phthalique macromoléculaire à réseau tridimensionnel. En présence de pyridine, on obtient un triphthalate acide de cellulose correspondant à l'estérification de chacune des trois fonctions alcooliques de la cellulose par une des deux fonctions acides de l'acide phthalique. La fonction acide libre est salifiable par les alcalis ou par la pyridine, et estérifiable par les alcools et les polyalcools.

(1) LEVRY, *J. Ind. Eng. Chem.*, 1920, 12, 743.

(2) KODAK, E. P. 343.873; 410.118 U. S. P. 2.093.462 (1929).

(3) DU PONT DE NEMOURS, B. F. 652.119 (1928).

N° 20. — Sur la détermination de l'indice d'hydroxyle des graisses renfermant des monoglycérides, des diglycérides ou des acides gras libres; par Jacques HOUGET (29.9.43).

Au cours de nos recherches sur la transformation biochimique des lipides en glucides (1), nous devions effectuer un grand nombre de déterminations de l'indice d'hydroxyle des graisses du Ricin. Nous avons examiné les principales méthodes proposées pour rechercher les plus rapides et les plus sûres. Nous nous sommes heurtés à des difficultés lorsque nos graisses contenaient des acides gras libres, et ce sont les enseignements tirés de cette étude que nous résumons ici.

Les méthodes de détermination de l'indice d'hydroxyle sont nombreuses, mais elles reposent toujours sur l'acétylation des groupements alcooliques et le dosage direct ou indirect de l'acide acétique ainsi fixé. Aucune des méthodes ne peut s'appliquer directement au cas des mono- ou diglycérides, car la ou les fonctions alcooliques libres de la glycérine titraient.

Dans l'ancienne méthode de Benedict (2) on acétyle les corps gras par ébullition de trois heures avec un grand excès d'anhydride acétique. On lave, puis sèche, le dérivé acétylé. Sur une partie aliquote on titre l'acide acétique, libéré par saponification, soit par le procédé dit de filtration, soit par le procédé dit de distillation. Cette méthode assez longue exige des quantités de corps gras de l'ordre de 20 à 50 g et fournit de très bons résultats si l'on a à faire à des triglycérides. Le point délicat est dans le lavage correct du dérivé acétylé qui retient facilement de l'anhydride ou de l'acide acétique; on peut le réaliser très correctement en dissolvant le dérivé acétylé dans l'éther et en le lavant dans une ampoule à décanter, on évapore ensuite le solvant. On obtient des résultats incorrects si les graisses contiennent des acides gras libres, car au cours de la longue ébullition ils forment des anhydrides mixtes avec l'acide acétique. Nous verrons plus loin comment on doit alors procéder.

La modification de Benedict et Ulzer (2) exige moins de corps gras, car on ne pratique plus la séparation et le séchage du dérivé acétylé. On détermine seulement son indice de saponification qui déduit de celui des graisses primitives donne l'indice d'hydroxyle. Trois à quatre g de graisse sont alors suffisants. Il est avantageux de procéder au lavage du dérivé acétylé de la manière que nous indiquons plus haut. On obtient de très bons résultats dans le cas des triglycérides purs.

La méthode d'E. André (3) est encore plus rapide. L'acétylation se fait par ébullition d'une heure avec un mélange de xylène et d'anhydride acétique. En distillant ensuite le xylène on entraîne l'excès d'anhydride acétique. On détermine sur le résidu l'indice de saponification du dérivé acétylé. Cette méthode fournit de bons résultats dans le cas de triglycérides à peu près purs.

A la suite de Delaby et Breugnot (4) proposant de réaliser l'acétylation en présence de pyridine, Normann et Schildknecht (5) adoptent ce procédé et déterminent l'anhydride acétique en excès; ils ont ainsi par différence avec l'anhydride acétique mis en œuvre l'indice d'hydroxyle. Furth, Kaunitz et Stein (6) utilisent en microanalyse une méthode où la titration de l'acide acétique libéré par saponification du dérivé acétylé est réalisée par iodométrie. Hinsberg (7) indique une nouvelle variante consistant à titrer l'excès d'anhydride acétique distillé dans le vide et absorbé par la potasse. Toutes ces dernières méthodes nécessitent très peu de corps gras (ordre du g), ne sont pas rapides mais permettent d'assez bonnes déterminations pourvu toujours que les graisses ne soient constituées que de triglycérides.

Smith et Bryant (8) en 1935 ont mis au point une nouvelle méthode où l'acétylation est réalisée en présence de pyridine par le chlorure d'acétyle dissous dans le toluène. La grande vitesse de réaction permet de réaliser l'acétylation complète en 20° à 60°. On détruit alors l'excès de chlorure d'acide par adjonction d'eau et on titre l'acide ainsi libéré. La différence entre une détermination à blanc et l'essai donne la quantité d'acide fixé, ce qui permet le calcul de l'indice d'hydroxyle. Cette méthode très élégante et très rapide fournit une précision de 0,5 0/0. Les auteurs signalent que leur technique est en échec lorsqu'il y a des acides gras élevés libres.

Kaufmann et Funke (9) décrivent en 1937 une méthode qui n'est qu'une modification de la précédente. Afin de la rendre applicable au cas des graisses contenant des acides gras libres, les auteurs diminuent à 5' le temps de la réaction d'acétylation qu'ils réalisent à 65°-70°. Ils prétendent détruire les anhydrides mixtes qui se sont formés en faisant bouillir 5' après adjonction d'eau. Les déterminations citées à l'appui de leur technique semblent convaincantes.

Nous avons utilisé toutes ces méthodes sur une huile de Ricin que nous avons préparée par extraction de graisses à l'alcool (indice d'acidité 2,0; indice de saponi-

fication 181; indice d'iode 84,5); dans certains essais nous lui avons ajouté des quantités connues d'acide ricinoléique pur préparé selon la technique décrite dans le *Handbuch der Biochemie Arbeitsmethoden*, 1935, 1, Teil 6, 533.

Les différentes méthodes d'acétylation par l'anhydride acétique nous ont fourni pour l'huile des valeurs comprises entre 164 et 166 donc de très bons résultats. Mais quand nous avons ajouté à l'huile 10 0/0 d'acide ricinoléique les valeurs ont été beaucoup plus variables et ont oscillé entre 170 et 183. C'est la méthode de Benedict et Ulzer avec la légère modification que nous indiquons plus haut qui nous a fourni alors les valeurs les plus acceptables.

Les méthodes d'acétylation au chlorure d'acétyle nous ont donné des résultats très corrects dans le cas de l'huile pure mais des valeurs beaucoup trop fortes (179 à 189) lorsque nous lui mélangions 10 0/0 d'acide ricinoléique. Le titrage final de l'acidité se fait avec des virages instables et sans netteté dus à la lente hydrolyse des anhydrides persistants. Nous avons alors augmenté la durée d'ébullition avec l'eau de 5 à 20' espérant ainsi hydrolyser complètement les anhydrides mixtes mais nous n'avons pratiquement pas obtenu de meilleurs résultats. Nous ne retrouvons donc pas les résultats de Kaufmann et Funke, concernant l'hydrolyse rapide des anhydrides mixtes formés pendant l'acétylation, et nous pouvons conclure qu'aucune des méthodes préconisées ne permet la détermination correcte de l'indice d'hydroxyle des graisses contenant une certaine quantité d'acides gras libres.

Il est donc indispensable dans ces cas de bloquer d'abord les fonctions acides libres. On peut le faire très facilement en estérifiant ces fonctions par un grand excès d'alcool méthylique anhydre contenant 2 0/0 d'acide chlorhydrique sec. Une telle manière de faire permet d'ailleurs de déterminer correctement l'indice d'hydroxyle d'une graisse contenant des mono- ou diglycérides puisqu'on fera alors l'analyse sur les esters méthyliques des acides gras obtenus par méthanolyse (10). On peut poursuivre ensuite la détermination par n'importe quelle méthode décrite plus haut. Nous donnons la préférence aux techniques utilisant le chlorure d'acétyle parce que beaucoup plus rapides et tout aussi sûres.

Dans ces conditions en opérant sur l'huile de Ricin pure nous avons obtenu des indices d'hydroxyle compris entre 164 et 166. D'un autre côté l'acide ricinoléique pur après estérification nous a fourni des valeurs comprises entre 188 et 190 (valeur théorique 188,1). Le mélange d'huile et de 10 0/0 d'acide ricinoléique nous a donné un indice de 168, donc très correct.

Ayant apporté quelques modifications à la méthode de Smith et Bryant, nous croyons utile de décrire avec quelques détails le mode opératoire adopté.

Mode opératoire. — Dans un petit ballon muni d'un réfrigérant ascendant rodé on introduit une quantité connue (5 à 10 g) du corps gras à analyser puis trois fois son poids d'alcool méthylique anhydre contenant environ 2 0/0 d'acide chlorhydrique sec. On chauffe 6 heures au bain-marie. Après refroidissement on transvase le contenu du ballon dans une petite ampoule à décanter en s'aidant d'éther et on lave soigneusement à l'eau jusqu'à réaction neutre. Grâce à l'éther la séparation quantitative des deux phases est facile. On évapore ensuite l'éther et on sèche. On reprend par le benzène et on ajuste à 100 cm³ dans une fiole jaugée. Des prises aliquotes de 10 à 20 cm³ (correspondant à environ 1 g du corps gras) sont introduites dans des ballons de 100 cm³ secs. On évapore le benzène en s'aidant du vide à la fin. On ajoute ensuite dans le ballon 1 cm³ de pyridine pure anhydre et 5 cm³ exactement mesurés d'une solution dans le toluène de 118 cm³ de chlorure d'acétyle par litre (environ 1,5 M). On bouche le flacon avec un bon bouchon de caoutchouc et on l'agite 15' dans un bain d'eau maintenu à 65°. Après refroidissement complet dans l'eau courante, on laisse entrer rapidement 10 cm³ d'eau dans le ballon, on bouche aussitôt et on agite vigoureusement quelques instants. On rince ensuite le bouchon et le col du ballon avec 50 cm³ d'alcool à 95° et on titre l'acidité en présence de phénolphthaléine à l'aide d'une solution alcoolique de potasse N/2 (soit n cm³ de HOK employée). L'adjonction d'alcool permet d'obtenir un milieu homogène où le virage est sans ambiguïté. On détermine dans un essai à blanc conduit de la même manière l'acidité de 5 cm³ de la solution de chlorure d'acétyle (soit N cm³ de HOK employée), ainsi que l'indice d'acide des esters méthyliques qui est en général presque nul.

La valeur de l'indice d'hydroxyle est donnée par :

$$\frac{(N - n) \times 28,05}{\text{poids de corps gras}} + \text{indice d'acide des esters.}$$

Conclusion. — Les méthodes proposées pour la détermination de l'indice d'hydroxyle des corps gras sont en défaut lorsque ceux-ci contiennent des mono- ou des diglycérides et des acides gras libres. Nous proposons de faire l'analyse sur les

esters méthyliques et nous décrivons une technique détaillée dérivée de la méthode de Smith et Bryant.

(1) J. HOUGET, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1942, 24, 346; *id.*, 352. — (2) in LEWKOWITSCH, *Technologie et Analyse chimique des huiles, graisses et cires*, Dunod, Paris, 1929. — (3) E. ANDRÉ, *Bull. Soc. Chim. France*, 1925 37 335. — (4) R. DELABY et Y. BREUGNOT *Bull. Sc. pharm.* 1932 39 354. — (5) W. NORMANN et SCHILDKNECHT, *Felchem. Umschau.*, 1933, 40, 194. — (6) O. FURTH, H. KAUNITZ et M. STEIN, *B. Z.*, 1934, 268, 189. — (7) K. HINSBERG, *B. Z.*, 1936, 285, 125. — (8) D. M. SMITH et W. M. D. BRYANT, *J. Amer. chem. Soc.*, 1935, 57, 61. — (9) H. P. KAUFMANN et S. FUNKE, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1937, 70, 2549. — (10) A. HALLER, *C. R. Ac. Sc.*, 1906, 143, 657; *id.*, 1907, 144, 462.

(Institut de Biologie physico-chimique, Paris.)

N° 21. — Préparation du phénylamino-2 amino-1 propane (N'-phénylpropylènediamine), du phénylamino-1 amino-2 propane (N-phénylpropylènediamine) et de quelques-uns de leurs dérivés. II; par Jean-Pierre FOURNEAU (12.10.43).

J'ai déjà indiqué antérieurement (1) deux méthodes de préparations de la N'-phénylpropylènediamine (phénylamino-2 amino-1 propane): la réduction du phénylamino-2 nitro-1 propane, et la saponification du phénylamino-2 benzamido-1 propane. Je compléterai ici ces indications et j'y ajouterai un troisième procédé qui me semble plus pratique: la réduction du phénylamino-2 propionitrile.

Je décrirai également la préparation de la N-phénylpropylène diamine isomère, c'est-à-dire du phénylamino-1 amino-2 propane, $C_6H_5NH-CH_2-CHNH_2-CH_3$, que j'ai effectuée au moyen de procédés analogues (réduction du nitré et saponification du benzoylé) et celle de quelques-uns de ses dérivés, que j'ai obtenus par la réaction du benzanilidochloropropane-1.2 avec les amines.

Ces deux diamines possèdent toutes deux un carbone asymétrique. J'ai pu séparer les deux isomères optiquement actifs de chacune d'elles par dédoublement au moyen de l'acide tartrique.

I

PRÉPARATION DU PHÉNYLAMINO-2 AMINO-1 PROPANE ET DE QUELQUES-UNS DE SES DÉRIVÉS.

1^{re} méthode: Saponification du phénylamino-2 benzamido-1 propane.

Comme on l'a vu dans ma précédente note (1) le rendement de la benzylation de la bromopropylamine est souvent très mauvais par suite de la formation de l'ester benzoïque de l'amino-1 propanol-2. Il est bien préférable de partir de l'amino-propanol, qui se benzoyle quantitativement par la méthode Schotten-Baumann, et de chlorer ensuite le benzamidopropanol par la méthode de Darzens (chlorure de thionyle + pyridine).

Le benzamido-chloropropane-1.2 $C_6H_5-CO-NH-CH_2-CHCl-CH_3$, (F. 79° après recristallisation dans l'alcool dilué ou dans l'éther acétique additionné d'éther de pétrole) chauffé avec l'aniline dans les mêmes conditions que le dérivé bromé, fournit le phénylamino-2 benzamido-1 propane (F. 110° après recristallisation dans CCl_4) dont la saponification donne la N'-phényl propylène diamine. Les caractéristiques de cette base sont les suivantes:

E_b , = 145° n_D^{23} = 1,569 d_{20} = 1,0200 RM = 48,22 Calculé 48,41

Analyse: —

Calculé pour $C_9H_{11}N$, N 18,65 Trouvé N 18,34

Monochlorhydrate F = 168° (Recrist. dans la méthyléthylcétone + très peu d'alcool).

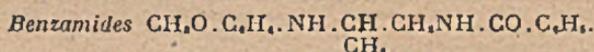
Analyse:

Calculé pour $C_9H_{10}N_2Cl$ N 15,01 Cl 18,99 Trouvé N 14,89 Cl 19,42

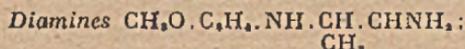
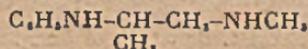
Dichlorhydrate F = 206° (Recrist. dans alcool abs.).

*Analyse:*Calculé pour $C_9H_{10}N_2Cl_2$ N 12,55 Cl 31,78 Trouvé N 12,51 Cl 31,93

Picrate F = 157°. (Recrist. dans alcool dilué). Rhomboédres.

L'action du benzamidochloropropane-1.2 sur la *p-anisidine* et sur la *m-anisidine* dans les mêmes conditions qu'avec l'aniline fournit, par l'intermédiaire de leurs benzamides, les dérivés méthoxylés de la *N'-phénylpropylènediamine*.*p-méthoxyphénylamino-2 benzamido-1 propane.*Peu soluble dans l'éther. F = 115° (Recrist. dans CCl_4).*Analyse:*Calculé pour $C_{17}H_{20}O_2N_2$ N 9,85 Trouvé N 9,80*m-méthoxyphénylamino-2 benzamido-1 propane.*

Soluble dans l'éther. F = 87° (Recrist. dans toluène ou éther + éther de pétrole).

*Analyse:*Calculé pour $C_{17}H_{20}O_2N_2$ N 9,85 Trouvé 9,77*p-méthoxyphénylamino-2 amino-1 propane* F. 110° (Recrist. dans l'éther acétique).*Monochlorhydrate* F = 172° (Recrist. dans méthyléthylcétone + très peu d'alcool absolu).*Analyse:*Calculé pour $C_{16}H_{17}ON_2Cl$ Cl 16,36 Trouvé Cl 16,66*Dichlorhydrate* F = 188° (Recrist. dans très peu d'alcool absolu ou dans l'alcool *n*-butylique).*Analyse:*Calculé pour $C_{16}H_{17}ON_2Cl_2$ N 11,07 Cl 28,01 Trouvé N 11,08 Cl 28,50*m-méthoxyphénylamino-2 amino-1 propane.* Eb₁₇ mm = 182°.*Monochlorhydrate.* F = 157° (Recrist. dans méthyléthylcétone, très peu d'alcool absolu).*Analyse:*Calculé pour $C_{16}H_{17}ON_2Cl$ N 12,93 Cl 16,36 Trouvé N 13,02 Cl 16,26L'hydrolyse par 3 vol. d'acide chlorhydrique concentré à 130° en tube scellé, soit des dérivés benzoylés, soit des diamines méthoxylées, conduit aux *diamines phénoliques* $OH.C_6H_4NHCH_2CH_2NH_2$:*p-hydroxyphénylamino-2 amino-1 propane.**Dichlorhydrate* F = 206° (Recrist. dans alcool absolu. Contient de l'alcool de cristallisation).*Analyse* (après dessiccation dans le vide à 100°):Calculé pour $C_8H_{11}ON_2Cl_2$ N 11,71 Cl 29,65 Trouvé N 11,64 Cl 29,38*m-hydroxy phénylamino-2 amino-1 propane.**Dichlorhydrate* F = 210°-212° (Recrist. dans l'alcool + très peu d'eau).*Analyse:*Calculé pour $C_8H_{11}ON_2Cl_2$ N 11,71 Cl 29,65 Trouvé N 11,65 Cl 29,38J'ai enfin préparé, par une suite de réactions analogues, la *N-méthyl N'-phényl propylènediamine* ou *phénylamino-2 méthyl amino-1 propane*

On prépare d'abord le méthylaminopropanol-1.2 de la même façon que l'aminopropanol, c'est-à-dire par condensation de l'oxyde de propylène (58 g) avec la monométhylamine (400 cm³ de sol. aq. à 33 0/0). Lorsque la réaction est calmée on laisse reposer quelques heures à froid puis on distille. On sépare 3 fractions :

a) Eb₇₁ = 20°-60° (palier 30°-32°). Sol. aq. de méthyl amino-1 propanol-2, contenant 24 g de cet aminoalcool;

$n_D^{20} = 1,433$ $d_{20} = 0,9074$ RM. = 25,52 Calculé : 25,95.

b) Eb₁₁ = 60°. Méthylamino-1 propanol-2 pur = 17 g.

c) Eb₁₁ = 60°-120° (palier 118°-119°). Bis(propanol-2) méthylamine = 13 g (CH₂-CHOH-CH₂)₂N-CH₃.

$n_D^{20} = 1,449$ $d_{20} = 0,9580$ RM. = 41,19 Calculé : 41,68.

Je n'ai pu obtenir de dérivé benzoylé cristallisé du méthylaminopropanol mais son p-nitrobenzoylé est bien cristallisé et fond à 113° après recristallisation dans l'eau. Par chloruration, réaction du dérivé chloré avec l'aniline et saponification de la fonction benzoylée, j'ai obtenu, sans isoler les produits intermédiaires, le mono-chlorhydrate du phénylamino-2 méthylamino-1 propane qui fond à 132° après recristallisation dans la méthyléthylcétone additionnée d'un peu d'alcool.

Analyse :

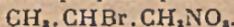
Calculé pour C₁₀H₁₇N₂Cl N 13,96 Cl 17,67 Trouvé N 13,96 Cl 17,91

2° méthode : Réduction du phénylamino-2 nitro-1 propane.

La chloruration du nitropropanol-1.2, que j'ai déjà décrite, donne de meilleurs rendements si on opère de la façon suivante :

1 mol. de nitropropanol et 1 mol. de pyridine sont dissoutes dans du chloroforme et on ajoute goutte à goutte, en refroidissant dans un mélange réfrigérant, 1 mol. de SOCl₂, dissoute dans du chloroforme. On distille ensuite le solvant sous un léger vide (300 mm Hg). Le SO₂ se dégage en même temps. Lorsque la plus grande partie du chloroforme est chassée, on continue le traitement comme je l'ai indiqué (Rt 28 0/0).

On peut remplacer le nitrochloropropane par le nitrobromo propane



On effectue alors la bromuration au moyen de PBr₃ suivant la technique décrite dans *Organic Syntheses* (2). Il faut maintenir le ballon dans l'eau froide après l'addition du tribromure de phosphore, sans cela le contenu du ballon se décompose violemment en dégageant de l'acide bromhydrique. On reprend ensuite en refroidissant par l'eau et l'éther. La solution étherée, séchée sur SO₂Na, et évaporée fournit le nitrobromopropane-1.2. Eb₁₁ mm : 83°-85° (Rt 18 0/0).

Ces nitro-halogéno-propanes sont des liquides lourds, lacrymogènes, légèrement colorés en jaune et se décomposant partiellement à la distillation. Il est d'ailleurs inutile de les distiller pour la réaction avec l'aniline.

Celle-ci, qui est très vive, surtout avec le dérivé bromé, fournit (voir ma précédente note) le chlorhydrate du phénylamino-2-nitropropane C₆H₅NHCH-CHNO₂,
CH₃.

sel se présentant sous la forme d'aiguilles blanches fondant à 141° après recristallisation dans l'alcool. Rendement 23 0/0 à partir du nitropropanol.

Analyse :

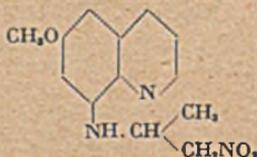
Calculé pour C₆H₁₁O₂N₂Cl N 12,93 Cl 16,36 Trouvé N 12,81 Cl 16,23

Ce chlorhydrate est très peu soluble dans l'acide chlorhydrique suffisamment concentré (5 N). Si on le met en suspension dans l'eau, il commence par se dissoudre partiellement mais il est aussitôt dissocié et la base se sépare sous forme d'une huile dense, légèrement colorée en jaune, qui se décompose à la distillation.

On peut obtenir ce même composé par condensation directe du nitropropanol avec l'aniline par contact prolongé à froid en présence de CO₂K₂ anhydre, mais cette réaction ne présente aucun avantage sur la précédente.

Quant à la réduction du phénylamino-2 nitropropane, elle s'effectue avec de très bons rendements au moyen de l'amalgame d'aluminium en milieu étheré, procédé employé déjà par Cerf de Mauny (3) dans des cas très voisins (réduction d'amines aliphatiques α-nitrées) et qui donne de meilleurs résultats que la poudre de zinc-cuivree que j'avais utilisée précédemment.

J'ai tenté de préparer de la même manière l'*amino isopropyl amino-8 méthoxy-6 quinoléine* qui n'est pas connue et dont il aurait été intéressant d'étudier les propriétés antipaludiques. Pour cela j'ai mis en contact à froid 9 g de nitrochloropropane-1.2 avec 12 g d'amino-8 méthoxy-6 quinoléine pulvérisée. Le mélange s'échauffe progressivement en se colorant fortement en rouge foncé. On refroidit sous un courant d'eau froide; après 2 heures on reprend par l'eau et l'éther. La solution étherée est évaporée et le résidu est redissous dans 100 cm³ d'alcool + 20 cm³ d'HCl 5 N. Il se dépose peu à peu des cristaux jaunes que l'on essore et qu'on lave à l'alcool puis à l'éther. F. 166° (Déc.). C'est le *chlorhydrate de la nitroisopropylamino-8 méthoxy-6 quinoléine* (Rt 4 g).



Analyse:

Calculé pour C₁₃H₁₄O₂N₂Cl N 14,11 Cl 11,91 Trouvé 14 16 Cl 12,04

Je n'ai malheureusement pas réussi à réduire ce dérivé nitré; l'amalgame d'aluminium en milieu étheré le laisse inaltéré.

3^e méthode : Réduction du *phénylamino-2 propionitrile* C₆H₅NH-CH-CN.
CH₃

La synthèse de ce nitrile s'effectue très facilement en suivant la technique de Bucherer (4) qui consiste à combiner l'aniline avec l'acétaldéhyde-bisulfite de sodium, puis à traiter la solution d'anilino-éthyl sulfonate de sodium ainsi obtenue par du cyanure de potassium.

J'ai tenté d'effectuer la réduction de ce composé par divers procédés qui m'ont tous donné des résultats négatifs, résumés ci-après.

L'hydrogénation catalytique à froid en présence d'oxyde de platine et d'anhydride acétique, de même que l'amalgame d'aluminium en milieu étheré, ont laissé le nitrile inaltéré. Le sodium et l'alcool ont coupé la molécule au niveau du radical -CN en donnant de la N-éthylaniline. Enfin l'acétate chromeux (Graf [5]) l'a coupé au niveau du -NH-, donnant de l'aniline et de la *n*-propylamine.

Seule l'hydrogénation catalytique sous pression et à chaud en présence de nickel de Raney — procédé d'ailleurs déjà employé dans l'industrie pour la synthèse de la N-phényléthylènediamine (6) — m'a fourni la N'-phénylpropylènediamine. Le rendement n'a pas dépassé 30 0/0 par suite de la coupure de la molécule au niveau du -NH-, comme cela a été le cas avec l'acétate chromeux. Voici comment j'ai opéré: j'ai préparé le catalyseur à partir de 30 g d'alliage de Raney à 30 0/0 de nickel, d'après la technique indiquée par R. Paul (7). On introduit dans l'appareil à hydrogénation 25 g d'anilinopropionitrile dissous dans 250 cm³ d'alcool, puis le catalyseur; on ferme l'appareil, on introduit l'hydrogène sous une pression de 50 kg; on agite et on chauffe à 90° pendant 3 heures. On essore ensuite le catalyseur et la solution alcoolique est évaporée dans le vide (le distillat contient de la *n*-propylamine). Le résidu est neutralisé exactement par HCl N en présence d'*o*-crésol-sulfonephthaléine (virage du pourpre au jaune). On lave alors à l'éther pour éliminer l'aniline qui s'est formée. La solution aqueuse est alcalinisée par la soude et extraite rapidement à l'éther. La solution étherée, séchée sur de la potasse solide et distillée, fournit 8 g de phénylamino-2 amino-1 propane. Eb₁₁, mm : 145°.

Dédoulement de la N'-phénylpropylènediamine en ses isomères optiques.

On pèse exactement 10 g de N'-phénylpropylènediamine pure et 10 g d'acide *l*-tartrique que l'on dissout dans 25 cm³ d'eau distillée à l'ébullition. On filtre à chaud et on laisse cristalliser. Le *l*-tartrate obtenu présente comme pouvoir rotatoire $[\alpha]_D^{20} = -39,2$ (0,20 g dans 5 cm³ d'eau). Après 2 ou 3 recristallisations dans l'eau, le pouvoir rotatoire se fixe à $[\alpha]_D^{20} = -50,5$. On obtient ainsi le *l*-tartrate de la base lévogyre. Ce sel cristallise avec 1 mol. d'eau. Il fond dans son eau de cristallisation à partir de 100°. Anhydre, il fond à 145°.

Analyse:

Calculé pour C₈H₁₀O₄, C₈H₁₂N₂, OH, N 8,80 OH, 5,7 Trouvé N 8,72 OH, 5,9

On passe aisément du tartrate au *monochlorhydrate* qui présente comme pouvoir rotatoire $[\alpha]_D^{20} = -61^{\circ},5$, ce qui correspond pour la base à $[\alpha]_D^{20} = -76^{\circ},5$.

Pour obtenir la *N'*-phénylpropylènediamine *destrogyre* on libère la base des eaux-mères du l-tartrate par alcalinisation, on y ajoute un poids égal d'acide d-tartrique et on recrystallise plusieurs fois dans l'eau le d-tartrate obtenu. Il présente les mêmes caractères que son isomère. Son pouvoir rotatoire a été trouvé égal à $[\alpha]_D^{20} = +50^{\circ},4$. On l'a transformé de même en *monochlorhydrate* $[\alpha]_D^{20} = +61^{\circ},8$, soit $[\alpha]_D^{20} = +76^{\circ},8$ pour la base.

II

PRÉPARATION DU PHÉNYLAMINO-1 AMINO-2 PROPANE
ET DE QUELQUES-UNS DE SES DÉRIVÉS.

1° Saponification du phénylamino-1 benzamido-2 propane.

Comme l'alaninol (amino-2 propanol) $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-CH}_2\text{OH}$ s'obtient beaucoup plus difficilement que l'aminopropanol-1.2, j'ai employé pour préparer le phénylamino-1 benzamido-2 propane une autre méthode que pour son isomère. Je suis parti de l'*allylamine*. Cette base, traitée par HBr, fournit la *bromo-2 propylamine* $\text{CH}_3\text{-CHBr-CH}_2\text{-NH}_2$ [Gabriel et Weiner (8); Gabriel et von Hirsch (9)]. Celle-ci, chauffée à 50° en solution aqueuse, se transforme en bromhydrate de la *propylène-imine* $\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2$ (9). On entraîne cette dernière base à la vapeur

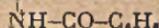


d'eau après alcalinisation et on la reçoit dans de l'acide chlorhydrique concentré. On évapore 2 ou 3 fois au bain-marie en présence d'un excès d'HCl concentré et on obtient ainsi la chloro-*isopropylamine* ou *chloro-1 amino-2 propane*



[Gabriel et Ohle (10); Smith et Platon (11)].

J'ai benzoylé cette base par le chlorure de benzoyle en présence de bicarbonate de sodium. N'ayant pu faire cristalliser le produit obtenu, je l'ai traité directement par un excès d'aniline. Il y a aussitôt échauffement et prise en masse, réaction due sans doute à la présence de chlorure de benzoyle et d'anhydride benzoïque dans le produit impur utilisé. On chauffe ensuite 1 heure au bain-marie. Après quelques heures de repos on reprend par l'eau et un peu d'éther. Il se sépare du benzanilide que l'on essore et que l'on lave avec un peu d'éther. Les solutions étherées sont épuisées par HCl dilué. Les solutions acides sont alcalinisées et extraites à l'éther. Le *phényl amino-1 benzamido-2 propane* $\text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-NH-C}_6\text{H}_5$



se dépose peu à peu dans la solution étherée sur les parois du flacon, sous la forme d'un produit blanc qui fond à 115° après recrystallisation dans le CCl_4 . On peut augmenter le rendement en évaporant la solution étherée après l'avoir séchée, puis en chassant l'excès d'aniline dans le vide au bain-marie. On récupère ainsi encore une petite quantité de produit qu'on purifie par recrystallisation dans CCl_4 . Rendement total 27 g à partir de 100 g de bromhydrate de bromo-2 propylamine.

L'hydrolyse s'effectue comme pour son isomère par ébullition à reflux pendant 6 heures avec 10 parties d'HCl conc. Après refroidissement on extrait l'acide benzoïque à l'éther; on concentre la solution chlorhydrique dans le vide et on la neutralise exactement au tournesol par de la soude diluée. On décolore la solution neutre par du noir animal; on filtre puis on alcalinise franchement par la lessive de soude et on extrait aussitôt à l'éther. Après séchage et évaporation de l'éther on obtient la *N'*-phénylpropylènediamine $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NHCH}_2\text{-CHNH}_2\text{-CH}_3$.

$$\text{Eb.} = 134^{\circ}\text{-}135^{\circ} \quad n_D^{23} = 1,561 \quad d_{20} = 1,0052 \quad \text{RM} = 48,36 \quad \text{Calculé } 48,41$$

Monochlorhydrate F = 148° (recrist. dans la méthyléthylcétone).

Analyse:

Calculé pour $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Cl}$ N 15,01 Cl 18,99 Trouvé N 14,95 Cl 19,25

Tartrate. Aig. F = 170° (recrist. dans alcool à 95°).

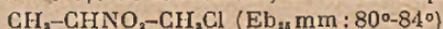
Analyse:

Calculé pour $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_4$, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_2$ N 9,33 Trouvé N 9,28

2° Réduction du phénylamino-1 nitro-2 propane.

Les deux procédés employés pour la préparation de l'isomère de ce dérivé nitré (v. plus haut) sont applicables ici dans les mêmes conditions. On part du *nitro-2 propanol* $\text{CH}_3\text{-CHNO}_2\text{-CH}_2\text{OH}$ qui, il est vrai, est beaucoup moins facilement accessible que le *nitropropanol-1.2*. En effet, la synthèse du nitroéthane (à partir duquel on l'obtient) s'effectue avec de très mauvais rendements. D'autre part la condensation du nitroéthane avec le formol en présence de CO_2K_2 , d'après Henry (12) ne fournit pas trace de *nitro-2 propanol* mais exclusivement du glycol nitro-isobutylique $\text{CH}_2\text{-CNO}_2(\text{CH}_2\text{OH})_2$. On ne peut obtenir le *nitro-2 propanol* qu'en passant par l'intermédiaire de son sel de sodium qui se dépose peu à peu lorsqu'on ajoute 1 mol. de CH_3ONa à un mélange équimoléculaire de nitroéthane et de trioxyméthylène en solution dans l'alcool méthylique [Earl (13)], le rendement de cette réaction ne dépassant pas 50 0/0.

La chloruration de ce nitro-alcool s'effectue comme celle de son isomère. On obtient, avec seulement 15 0/0 de rendement, le *chloronitropropane-1.2*



qui réagit avec l'aniline pour donner le *phénylamino-1 nitro-2 propane* $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_2\text{-CHNO}_2\text{-CH}_3$, mais on ne peut pas isoler celui-ci, car il n'est pas soluble dans HCl N , et il est décomposé par les acides forts et par la chaleur avec formation de résines et coloration rouge intense.

Ce corps se forme également par contact prolongé de l'aniline avec le *nitro-2 propanol* en présence de CO_2K_2 , et aussi au cours d'une troisième réaction qui donne des rendements un peu supérieurs à ceux des deux premières et qui consiste à faire agir à froid pendant quelques jours un excès d'aniline sur le *diéthylamino-nitropropane-1.2* $\text{CH}_3\text{-CHNO}_2\text{-CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. (Une réaction analogue a été décrite par Duden, Bock et Reid (14).) L'aniline prend la place de la diéthylamine dans la molécule. On reprend ensuite par l'éther et on lave la solution étherée à l'eau, puis à l' HCl dilué, pour éliminer la diéthylamine et l'excès d'aniline.

Pour obtenir la *N-phénylpropylènediamine* on soumet la solution étherée du dérivé nitré brut à la réduction par l'amalgame d'aluminium, comme dans le cas de son isomère. Le rendement en diamine est d'environ 20 0/0 à partir du diéthylamino nitropropane-1.2.

Dédoublément de la *N-phénylpropylènediamine* en ses isomères optiques.

Ce dédoublément s'opère de la même façon que celui de la *N'-phénylpropylènediamine* (v. plus haut). Cependant les tartrates sont ici très solubles dans l'eau, aussi est-il préférable de les recristalliser dans l'alcool à 90° dans lequel ils sont moins solubles. D'autre part c'est ici le *l-tartrate* de la base dextrogyre qui se sépare le premier, alors que c'est l'inverse dans le cas de la diamine isomère.

Le *l-tartrate* de la *N-phénylpropylènediamine dextrogyre* présente comme pouvoir rotatoire $[\alpha]_D^{25} = +2,4$ (0,50 g dans 5 cm³ d'eau).

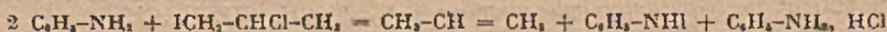
Pour le *monochlorhydrate* $[\alpha]_D^{25} = +35,9$, ce qui correspond pour la base à $[\alpha]_D^{25} = +44,6$.

Des eaux-mères de cristallisation du *l-tartrate* on isole la *N-phénylpropylènediamine lévogyre* à l'état de *d-tartrate* $[\alpha]_D^{25} = -2,5$.

Monochlorhydrate $[\alpha]_D^{25} = -35,8$, soit pour la base $[\alpha]_D^{25} = -44,5$.

3° Réactions du *benzanilido chloropropane-1.2* avec les amines.

Comme on l'a vu dans ma précédente note (1), l'action de l'iodochloropropane-1.2 sur l'aniline ne fournit pas l'ani nochloropropane-1.2, mais du propylène et une combinaison iodée instable de l'aniline, suivant la réaction :



J'ai tenté d'obtenir l'anilinochloropropane-1.2 par chloruration (au moyen de SOCl_2) de l'anilino*propanol-1.2* $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH-CH}_2\text{-CHOH-CH}_2$, mais sans résultat : suivant les conditions, l'amino-alcool reste inaltéré ou bien le produit obtenu se décompose. Il en est de même si l'on essaye de chlorer l'*acétanilido*propanol-1.2**. Seul le *benzanilido*propanol-1.2**, soumis à l'action du SOCl_2 en présence de pyridine en solution chloroformique (suivant la technique indiquée plus haut pour la préparation du nitrochloropropane-1.2) se transforme normalement en *benzanilido chloropropane-1.2* $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH-CH}_2\text{-CHCl-CH}_2$.



Je donne ci-après les caractères des différents produits que j'ai préparés au cours de ces essais, aucun d'entre eux n'ayant encore été décrit à ma connaissance.

La condensation de l'aniline et de l'oxyde de propylène en présence de quelques gouttes d'eau en tube scellé à 100° donne naissance à deux aminoalcools :

1° *L'anilinopropanol-1.2* $C_6H_5-NH-CH_2-CHOH-CH_3$.

$Eb_{27} = 167^\circ$ $n_D^{23} = 1,560$ $d_{23} = 1,0535$ $RM = 46,38$ Calculé 46,38

Dosage du groupement $-NH-$ par NO_2H N/2

Substance 0,3760 g Calculé 4,97 cm^3 Trouvé 4,90 cm^3

Chlorhydrate $F = 98^\circ$ (recrist. dans la méthyléthylcétone).

Analyse:

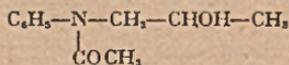
Calculé pour $C_9H_{11}ONCl$ N 7,47 Cl 18,93 Trouvé N 7,45 Cl 18,91

2° La *bis(hydroxy-2-propyl)aniline* $C_6H_5-N(CH_2-CHOH-CH_2)_2$.

$Eb_{14} = 199^\circ-200^\circ$ $n_D^{23} = 1,555$ $d_{23} = 1,0694$ $RM = 62,77$

Calculé 62,53

L'acétylation de l'anilinopropanol par l'anhydride acétique donne l'*acétanilidopropanol*

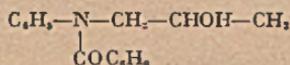


$Eb_{11} = 176^\circ$ $F = 76^\circ$

Analyse:

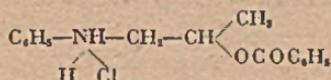
Calculé pour $C_{11}H_{13}O_2N$ N 7,25 Trouvé N 7,15

La benzoylation de l'anilinopropanol par la méthode Schotten-Baumann fournit le *benzanilidopropanol-1.2*.



$F = 80^\circ$ (recrist. dans alcool dilué ou dans l'éther). Tablettes blanches.

L'acide chlorhydrique concentré froid transforme lentement ce composé en *chlorhydrate de l'ester benzoïque de l'anilinopropanol-1.2*



Fines aiguilles soyeuses, cristallisant dans l'HCl dilué, partiellement dissocié dans l'eau pure. $F. 137^\circ$.

Analyse:

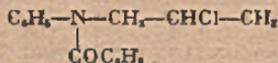
Calculé pour $C_{11}H_{13}O_2NCl$ Cl 12,15 Trouvé 11,98

L'*ester benzoïque de l'anilinopropanol-1.2* lui-même est très stable, contrairement aux esters benzoylés d' aminoalcools en général, qui, le plus souvent, se transposent plus ou moins rapidement en hydroxybenzamidés dès qu'ils sont libérés de leurs sels. Il distille sans altération à 215°-217° sous 15 mm. et forme des aiguilles incolores, fondant à 60° après recristallisation dans l'alcool dilué (ou dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole).

Analyse:

Calculé pour $C_{14}H_{17}O_2N$ N 5,49 Trouvé N 5,49

La chloruration du benzanilidopropanol fournit le *benzanilidochloropropane-1.2*

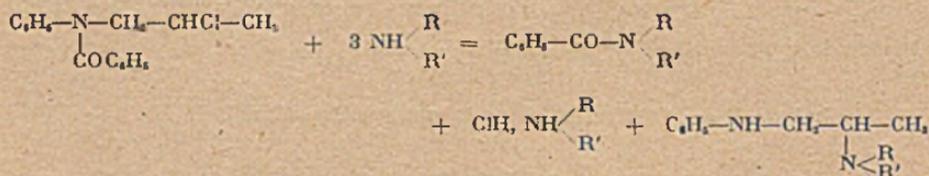


qui cristallise dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole en gros cristaux transparents fondant à 54°.

Analyse:

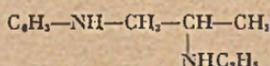
Calculé pour $C_{14}H_{15}ONCl$ N 5,12 Cl 12,95 Trouvé N 5,14 Cl 12,53

J'ai fait réagir ce composé avec diverses amines (monoéthylamine, diéthylamine, pipéridine) en tube scellé à 160° pendant 12 heures, en employant 3 mol d'amine pour 1 mol. de dérivé chloré, sans solvant. Dans tous les cas l'excès d'amine fixe le radical $C_6H_5.CO-$ pour donner le benzamide substitué correspondant, et l'on obtient directement la N-phénylpropylènediamine substituée à l'azote N', suivant le schéma :



Ces diamines sont des bases fortes qui peuvent être dosées alcalimétriquement en présence de tournesol, ce qui permet de les isoler aisément du milieu réactionnel.

Le *phénylamino-1 éthylamino-2 propane*



crystallise dans l'éther de pétrole en belles aiguilles brillantes F. 75°.

Analyse:

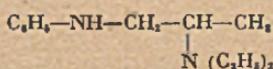
Calculé pour $C_{11}H_{15}N_2$ N 15,72 Trouvé N 15,92

Monochlorhydrate. Tablettes blanches F = 141° (recr. dans méthyléthylcétone).

Analyse:

Calculé pour $C_{11}H_{15}N_2Cl$ N 13,05 Cl 16,51 Trouvé N 13,23 Cl 16,86

Phénylamino-1 diéthylamino-2 propane.

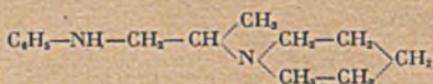


$Eb_{15} = 150^\circ$ $n_D^{23} = 1,521$ $d_{20} = 0,9304$ RM = 67,48 Calculé 67,44

Analyse:

Calculé pour $C_{13}H_{19}N_2$ N 13,58 Trouvé N 13,30

Phénylamino-1 pipéridino-2 propane.



$Eb_{17} = 174^\circ-176^\circ$

Analyse:

Calculé pour $C_{14}H_{21}N_2$ N 12,83 Trouvé N 12,80

L'étude pharmacodynamique des diamines décrites dans ce travail, en même temps que celle de diverses N-phényléthylène-diamines substituées, feront l'objet d'une communication ultérieure.

(1) J. P. FOURNEAU, *Bull.*, 1940, (5) 7, 603. — (2) C. R. NOLLER et R. DINSMORE, *Organic Syntheses*, 13, 20. — (3) H. CERF DE MAUNY, *Bull.*, 1937 (5), 4, 1451 et 1460. — (4) H. BUCHERER, *D. R. P.*, 157.910, *Frdl* 7, p. 779. — (5) R. GRAF et A. THEYERL, *J. prakt. Chemie*, 1934 (2), 140, 39. — (6) I. G. FARBENIND, E. MUNCH, O. SCHLICHTING, *D. R. P.* 561.156, *Frdl* 18, p. 2998. — (7) R. PAUL, *Bull.*, 1940 (5), 7, 298. — (8) S. GABRIEL et J. WEINER, *Ber.*, 1888, 21, 2669. — (9) S. GABRIEL et C. VON HIRSCH, *Ber.*, 1896, 29, 2747. — (10) S. GABRIEL et H. ORLE, *Ber.*, 1917, 50, 804. — (11) L. SMITH et B. PLATON, *Ber.*, 1922, 55, 3143. — (12) L. HENRY, *Bull. Acad. Roy. Belgique*, 1897 (3), 33, 115. — (13) J. C. EARL, F. C. ELLSWORTH, E. C. S. JONES et J. KENNER, *J. Chem. Soc.*, 1928, p. 2702. — (14) P. DUDEN, K. BOCK et H. J. REID, *Ber.*, 1905, 38, 2036.

Institut Pasteur.

Laboratoire de Chimie Thérapeutique.

N° 22. — Application du parachor à la classification des composés ioniques; par M. Henri TRICHÉ (15.7.43).

La notion de parachor spécifique définie par $P_s = P/r^3$, r étant le rayon des ions, permet la classification des composés ioniques par famille de corps dont les propriétés chimiques sont voisines. Chaque famille est caractérisée par un parachor spécifique constant: cas des halogénures alcalins, des sulfates, des tungstates, des molybdates, des halogénures d'étain, de germanium, de titane, etc. L'association moléculaire serait caractérisée par un parachor spécifique élevé. A condition que le parachor d'une famille soit bien défini, on peut calculer certains rayons ioniques. Le fait que des composés de propriétés chimiques voisines ont des parachors spécifiques voisins conduit à une nouvelle notion, l'« isochorisme » dont l'isomorphisme pourrait être considéré comme un cas particulier.

On sait que le parachor est une grandeur qui a de remarquables propriétés d'additivité; elle associe au volume moléculaire la tension superficielle. (Voir *Traité de Grignard*: « Parachor et propriétés chimiques », par Paul Pascal.) Soit γ la tension superficielle d'un liquide, D la densité de ce liquide et d la densité de la vapeur. Kleman et MacLeod ont montré que le rapport $\frac{\gamma^{1/4}}{D-d}$ est indépendant de la température jusqu'au voisinage de la température critique.

La grandeur $\frac{\gamma^{1/4}}{D-d} \cdot M$, M étant la masse moléculaire est également indépendante de la température. Sugden a appelé cette expression parachor et la désigne par la lettre P .

$$P = \frac{M}{D-d} \gamma^{1/4}$$

Si la température est assez basse pour que la densité de la vapeur soit négligeable, l'expression devient:

$$P = \frac{M}{D} \gamma^{1/4}$$

$\frac{M}{D}$ est le volume moléculaire du liquide.

Le grand intérêt porté au parachor par les chimistes est dû à ses propriétés d'additivité. Le parachor d'une molécule est égale à la somme de coefficients caractéristiques de chacun des atomes et d'incrémentes qui représentent les liaisons.

L'application à la chimie organique est remarquable et permet de confirmer les formules développées indiquées par d'autres méthodes. Mais l'application aux composés ioniques a été assez restreinte. Dans ce qui suit nous allons indiquer es renseignements que l'on peut tirer du parachor des composés ioniques.

Étude des composés ioniques. — L'expression du parachor est:

$$P = \frac{M}{D} \gamma^{1/4} \quad \text{ou} \quad P = V \gamma^{1/4}$$

V étant le volume moléculaire. Ce volume ainsi défini est le volume total occupé par les molécules et par l'espace compris entre ces molécules. Il dépend donc à la fois du volume réel occupé par les molécules ou par les ions et du volume intermoléculaire.

Nous appellerons volume moléculaire apparent le volume moléculaire défini par l'expression $\frac{M}{d} = V_a$, en réservant le nom de *volume moléculaire réel* V_r , pour un composé ionique à la somme des volumes de chacun des ions.

Nous admettons, et ceci est justifié par la suite, que *pour une même famille de composés* (bromures alcalins, par exemple), *le volume moléculaire apparent est proportionnel au volume réel.*

Soit K la constante de proportionnalité:

$$V_a = K V_r \\ \text{d'où} \quad P = V_a \gamma^{1/4} = K V_r \gamma^{1/4}$$

Or, le volume V_r peut être calculé connaissant les rayons ioniques r .

$$P = K' \gamma^{1/4} r^3 \gamma^{1/4}$$

Pour une même famille de composés, les parachors sont donc entre eux dans le même rapport que les volumes réels mesurés à des températures pour lesquelles les tensions superficielles sont égales (1).

Application aux halogénures alcalins. — Nous calculons pour chaque halogénure le rapport $P/\Sigma r^3$ qui est en quelque sorte le parachor par unité de volume, nous l'appellerons *parachor spécifique*. Les parachors des halogénures sont indiqués dans le tableau suivant à double entrée.

	Li+	Na+	K+	Rb+	Cs+
F-	58,5	82,7		123,1	136,9
Cl-	98,4	124,8	156,6	182,8	188,7
Br-	112,36	143,8	174,3		207,5
I-		170,8	205,2	226,8	242,4

Les rayons ioniques sont les suivants :

Mémento du chimiste.....	Li+	Na+	K+	Rb+	Cs+	F-	Cl-	Br-	I-
Goldschmidt.....	0,90	0,95	1,35	1,50	1,65	1,1	1,81	1,96	2,20
Pauling.....	0,78	0,98	1,33	1,49	1,65	1,33	1,81	1,96	2,20
	0,60	0,95	1,33	1,48	1,69	1,36	1,91	1,95	2,16

Les rayons de Goldschmidt (2) ont été obtenus expérimentalement; ceux de Pauling (3) ont été obtenus par une méthode théorique.

Les parachors spécifiques calculés avec les valeurs des rayons ioniques adoptés actuellement sont les suivants :

Tableau des parachors spécifiques des halogénures alcalins.

		Li+	Na+	K+	Rb+	Cs+
F-	<i>r</i>	0,78 0,9	0,95 0,98	1,33 1,35	1,49 1,50	1,65
		32,41 28,40	37,80 36,40	29,60 28,75	26,54 26,16	23,51
		20,70 18,98	27,77 25,11	23,17 22,65	21,75 21,50	20,00
Cl-		15,37 14,78	18,39 18,16	18,91 18,66	19,79 19,64	18,11
Br-		14,04 13,61	17,15 16,98	17,64 17,45	17,78 17,61	17,26
I-			14,85 14,74	15,78 15,57	16,25 16,17	16,01

Les parachors spécifiques obtenus au moyen des rayons de Goldschmidt sont soulignés. Si l'on ne retient que ces valeurs on obtient le tableau suivant :

	Li+	Na+	K+	Rb+	Cs+
F-	20,70	25,11	23,17	21,75	20,00
Cl-	15,37	18,16	18,91	19,79	18,11
Br-	14,04	16,98	17,64	17,78	17,26
I-		14,74	15,78	16,25	16,01

En groupant les valeurs obtenues au moyen des rayons adoptés par le *Mémento du Chimiste* on obtient le tableau suivant :

	Li+	Na+	K+	Rb+	Cs+
F-	18,98	37,80	28,75	26,16	23,51
Cl-	14,78	18,39	18,66	19,64	18,11
Br-	13,61	17,15	17,45	17,61	17,26
I-		14,85	15,57	16,17	16,01

On peut conclure de l'examen de ces tableaux que, sauf pour les fluorures et les sels de lithium, les parachors spécifiques sont les mêmes pour chaque famille.

1^{er} tableau : chlorures, 18,7; bromures, 17,4; iodures, 15,7

2^e tableau : chlorures, 18,7; bromures, 17,1; iodures, 15,65

Pour le lithium on remarque que les parachors spécifiques des halogénures sont nettement inférieurs aux halogénures correspondants des autres halogénures alcalins. Le lithium ne se comporte donc pas comme les autres métaux alcalins et il faut peut-être en chercher la raison dans sa structure électronique. Sous son électron unique qui forme la couche extérieure, il ne possède pas une couche de 8 électrons comme les autres alcalins, mais une couche de 2 électrons. D'ailleurs, au point de vue purement chimique, le lithium occupe une position intermédiaire entre les alcalins et les alcalino-terreux.

Pour les fluorures, les parachors spécifiques sont supérieurs à ceux des autres halogénures. On remarquera que les fluorures présentent une forte association moléculaire. Si les fluorures avaient un parachor spécifique voisin des parachors des autres halogénures, celui-ci devrait être de l'ordre de 20,2; l'écart entre les parachors spécifiques des iodures, bromures et chlorures étant d'environ 1,5.

On peut donc, en généralisant, dire que *les sels formés par les ions alcalins (sauf Li⁺) associés au même anion ont le même parachor spécifique* (4).

Cas des nitrates alcalins. — Les parachors des nitrates sont les suivants :

	Na+	K+	Rb+	Cs+
NO ₂ -	152,9	189,0	197,9	218,0

Les rayons ioniques trouvés par Goldschmidt ont les valeurs suivantes : N^{++++} 0,1 A, O^{--} 1,32 A. Les parachors spécifiques ont pour valeurs :

NO_3^-	Li^+ 17,83	Na^+ 19,49	K^+ 20,43	Rb^+ 19,26	Ca^+ 19,14
----------	-----------------	-----------------	----------------	-----------------	-----------------

La moyenne des parachors spécifiques obtenue en laissant de côté celui du nitrate de lithium, est de 19,6.

Cas des sulfates alcalins. — Les parachors des sulfates sont les suivants :

SO_4^{--}	Li^+ 216,0	Na^+ 261,1	K^+ 328,0	Rb^+ 361,8	Cs^+ 388,8
-------------	-----------------	-----------------	----------------	-----------------	-----------------

Les rayons ioniques de Goldschmidt ont les valeurs suivantes : S^{+++++} 0,34 A O^{--} 1,32 A. Les parachors spécifiques ont pour valeurs :

SO_4^{--}	Li^+ 22,24	Na^+ 23,48	K^+ 23,52	Rb^+ 22,63	Cs^+ 21,34
-------------	-----------------	-----------------	----------------	-----------------	-----------------

Cas des molybdates alcalins. — Pour Mo^{+++++} , on prendra la valeur calculée par Pauling, 0,62 A. Les parachors sont :

MoO_4^{--}	Na^+ 288	K^+ 367
--------------	---------------	--------------

Les parachors spécifiques ont pour valeurs :

MoO_4^{--}	Na^+ 25,44	K^+ 25,90
--------------	-----------------	----------------

Cas des tungstates alcalins. — Nous ne connaissons pas la valeur du rayon de W^{+++++} . Nous calculerons le parachor spécifique de la famille Ps en prenant comme inconnues le rayon de WO_4^{--} et Ps . Les parachors sont :

WO_4^{--}	Na^+ 300	K^+ 373
$\frac{300}{x^2 + 2 \cdot (0,95)^2}$		$\frac{373}{x^2 + 2 \cdot (1,33)^2} = Ps$

d'où $Ps = 25,8$.

Cas des métaphosphates alcalins. — Les rayons de Goldschmidt sont connus; les parachors sont :

PO_3^-	Na^+ 178,1	K^+ 204,4
----------	-----------------	----------------

Les parachors spécifiques ont pour valeurs

PO_3^-	Na^+ 22,59	K^+ 32,99
----------	-----------------	----------------

Cas des halogénures de phosphore. — On connaît les parachors de PCl_3 et PBr_3 , qui sont respectivement 190 et 242,9. Nous n'avons pas trouvé le rayon de l'ion P^{+++} dans la littérature. En procédant comme pour les tungstates alcalins on trouve un parachor spécifique égal à 10,4.

Autres composés. — Nous avons calculé les parachors spécifiques des composés suivants (les parachors sont indiqués entre parenthèses) :

$ClAg$ (98,8), NO_3Ag (157,2), Cl_2Ca (177), Cl_2Ba (215), Br_2Al_3 (457,6), NO_3Tl (177,5), $TiCl_4$ (262,5), $GeCl_4$ (253,2), $GeBr_4$ (309), $SnCl_4$ (272,8), $SnBr_4$ (325,8), $PbCl_4$ (194,4) (le rayon de Pb^{++} 1,32 A n'a pas été calculé par Goldschmidt), $AsCl_3$ (212,0), $AsBr_3$ (253,5), $SbCl_3$ (227,4).

Tableau des parachors spécifiques. — Le tableau à double entrée indique les parachors spécifiques que nous avons pu calculer. Le parachor spécifique de $SnCl_4$, par exemple, se trouve au croisement des lignes partant de Cl^- et Sn^{++++} .

Sur une ligne horizontale nous avons disposé les ions positifs en plaçant à gauche les ions à caractère métalloïdique et à droite les ions à caractère métallique. La colonne verticale des ions négatifs sépare les ions positifs en ces deux groupes.

Nous avons encadré les parachors spécifiques formant une famille plus ou moins bien définie.

Sn++++	Ge++++	Tl++++	Al+++	Sb+++	As+++	P+++	H+	F-	Li+	Na+	K+	Rb+	Cs+	Ag+	Tl+	Ca++	Sr++	Ba++	Pb+
11,31	10,64	10,94		12,28	11,70		8,1 (*)		20,70	25,11	23,17	21,75	20,00			12,44		13,47	13,73
10,07	10,23		10,04	11,06	10,04		8,1	Cl	15,37	18,16	18,91	19,79	18,11	13,40					
							8,1	Br-	14,04	16,96	17,64	17,78	17,26						
							8,1	J-		14,74	15,78	16,25	16,01						
							7,1 (*)	N---											
							7,1	P---											
							7,1	As---											
								NO+	17,83	19,49	20,43	19,26	18,14	18,84	17,39			17,16	16,84
								PO+		22,59	21,99								
								SO+	22,24	23,48	23,52	22,62	21,34						
								WO+		25,44	25,90								
								MoO+		25,8	25,8								

(*) Voir le mémoire suivant.

Discussion.

Analogie des propriétés et valeur du parachor. — Les halogénures alcalins, sauf ceux du lithium, se groupent bien par famille, en particulier si l'on considère chaque halogénure séparément. Le lithium s'écarte un peu des alcalins pour se placer entre eux et les alcalino-terreux. Même remarque si l'on considère le nitrate de lithium.

Le parachor spécifique du chlorure d'argent place le métal près des alcalino-terreux, mais celui du nitrate le place près des alcalins, ce qui est conforme à l'isomorphisme entre le nitrate d'argent et le nitrate de sodium.

Le thallium monovalent (nitrate) se place entre le lithium et les alcalino-terreux. On sait que le thallium présente des analogies avec les métaux alcalins.

Le chlorure de plomb (valence 2) a un parachor spécifique voisin de celui des alcalino-terreux. Le plomb bivalent se rapproche d'ailleurs des alcalino-terreux, tout au moins au point de vue de l'isomorphisme.

Considérons maintenant les parachors spécifiques d'éléments à caractère métalloïdique. Les 3 ions Sn^{++++} , Ge^{++++} , Ti^{++++} ont une parenté chimique qui est confirmée par les valeurs voisines de 5 parachors spécifiques de chlorures et de bromures. Pour les halogénures d'arsenic et d'antimoine on trouve également des parachors spécifiques voisins.

Mais pour tous ces halogénures on peut faire une remarque analogue à celle que nous avons fait pour les halogénures alcalins. La famille est bien définie en considérant chaque halogénure séparément; elle est moins bien définie en considérant l'ensemble des halogénures.

On remarquera que, d'une manière générale, les parachors spécifiques vont en croissant pour une même famille lorsqu'on passe de l'iode au brome puis au chlore. Ceci est vérifié par les halogénures alcalins, pour les halogénures de germanium et d'étain et les halogénures d'arsenic.

Nous avons rangé le bromure d'aluminium parmi les halogénures métalloïdiques, à cause de la faible valeur de son parachor spécifique. Ce bromure, auquel on attribue la formule Al_2Br_3 , doit se comporter comme le chlorure. Pour ce dernier la conductibilité électrique à l'état fondu est très faible de l'ordre de celle de HCl . On admet que l'ion central est enveloppé. En outre, Bliz et Voigt admettent que le chlorure solide possède un réseau de coordination ou un réseau lamellaire et, au contraire, que le chlorure fondu est formé de molécules séparées. La valeur du parachor spécifique du bromure d'aluminium conduit à le ranger avec les dérivés d'éléments à caractère métalloïdique; voyons si, par ailleurs, on ne connaît pas d'argument en faveur de cette théorie. D'après Kossel le caractère métallique d'un élément ne dépend que de son enveloppement plus ou moins grand par les autres ions. La différence entre le chlorure de sodium ($\text{Ps} = 18,16$ et le tétrachlorure d'étain ($\text{Ps} = 11,31$) s'explique non pas par un état métallique plus grand pour le sodium que pour l'étain mais par le degré d'enveloppement. L'ion Sn^{++++} est plus petit que l'ion Na^+ et ayant une valence plus grande que l'ion Na^+ est donc plus enveloppé. On explique de la même manière que l'ion Al^{+++} de rayon 0,57 Å étant très enveloppé par les ions Br^- (1,96 Å) ait perdu son caractère métallique et son parachor spécifique doit donc se placer à côté de ceux des chlorures d'étain, de titane ou d'antimoine. La valeur du parachor spécifique ne fait que confirmer les autres propriétés. Bien que le bromure d'aluminium réponde à la formule Al_2Br_3 , il ne faudrait pas en conclure que ce composé présente une association moléculaire; nous verrons plus loin que dans ce cas le parachor spécifique aurait au contraire une valeur élevée. Sugden a d'ailleurs proposé une formule développée où les atomes d'aluminium sont reliés entre eux par les atomes de brome (5).

Association moléculaire et parachors spécifiques. — Les sulfates alcalins forment une famille dont le parachor spécifique est assez élevé. On rapprochera de ces composés les tungstates et les molybdates dont les parachors spécifiques sont voisins. On sait que le tungstène présente des analogies avec le molybdène et avec le soufre. Les tungstates de potassium, de rubidium et de césium sont isomorphes des sulfates. Il existe des tungstates acides analogues aux sulfates acides et des molybdates doubles des métaux alcalins.

D'autre part, comme les fluorures, les sulfates, les tungstates et les molybdates ont un parachor spécifique élevé et comme pour les fluorures on peut rattacher cette valeur élevée à une association moléculaire. On peut dire qu'il y a association par dipôles. De même qu'il existe des fluorures acides et des fluorures neutres, il existe deux séries de sels de l'acide sulfurique: les sulfates acides et les sulfates neutres et en outre des composés intermédiaires, entre les deux termes (6). Les molécules de sulfates neutres alcalins sont donc associées comme les molécules

de fluorures. La formule (SO_4M_2) , représenterait les propriétés chimiques tout en étant d'accord avec la classification des composés associés d'après la valeur élevée de leurs parachors spécifiques.

Classification des corps et parachors spécifiques. — On remarquera que les parachors spécifiques des composés dont le cation a un caractère métalloïdique et situés à gauche du tableau ont une valeur moins élevée que ceux des composés dont le cation a un caractère métallique et situés à droite. La notion de parachor spécifique permet donc de retrouver la classification générale en éléments métalliques et éléments métalloïdiques. On remarquera que les parachors spécifiques sont d'autant plus voisins que les propriétés des composés sont plus voisines.

Calcul des rayons ioniques. — Le calcul d'un rayon ionique au moyen des parachors spécifiques peut, théoriquement du moins, permettre de fixer la constitution moléculaire. Suivant la valeur trouvée pour un rayon ionique on peut déterminer la valence de l'élément dans la molécule considérée. Mais pour que cette détermination soit possible pratiquement, il faut que la grandeur de l'ion examiné soit du même ordre que celles des autres ions de la molécule. C'est ainsi que, pratiquement, on ne pourrait déterminer avec précision la grandeur de l'ion S^{++++} associé à 4 ions O^{--} . Pour que le calcul soit possible il faut en outre que les deux composés (2 sels alcalins, par exemple) qui permettent de résoudre les équations avec r et P_s comme inconnues, présentent le même degré d'association.

La notion de parachor spécifique d'une famille et l'analogie chimique. — La notion de parachor d'une famille de composés ioniques paraît bien établie. Le parachor spécifique est un invariant pour une famille au même titre que le parachor est un invariant pour un corps pur. Il a pour expression :

$$P_s = \frac{P}{\Sigma r^3} = \frac{M}{d} \frac{\gamma^{1/4}}{\Sigma r^3}$$

Le fait qu'on a pu dégager la notion de parachor spécifique d'une famille signifie que pour les composés de cette famille le volume apparent dans un sel fondu est proportionnel au volume réel des ions dont l'ensemble peut être assimilé à une molécule; la comparaison étant faite à des températures pour lesquelles les tensions superficielles sont égales. Cette condition étant remplie, on peut encore dire que pour une même famille et dans les corps fondus le rapport du volume des vides entre les ions et du volume des ions constituant la molécule est constant. C'est ce rapport qui est caractéristique d'une famille de corps ayant des propriétés chimiques voisines. Ces composés ayant le même parachor spécifique, on peut, pour faciliter le langage, dire qu'ils sont isochors. On pourrait également désigner par le terme isochor le parachor d'une famille. On est alors amené à comparer la notion d'isomorphisme et celle d'« isochorisme ». Par exemple les tungstates alcalins sont isomorphes des sulfates et, comme eux, peuvent former des sels acides. L'isomorphisme est expliqué par le fait que les ions sulfates et tungstates ont à peu près la même grandeur puisqu'ils sont égaux au volume de 4 ions O^{--} . Mais on sait qu'il n'est pas nécessaire ni suffisant que 2 corps soient isomorphes pour qu'ils soient analogues chimiquement. L'analogie des propriétés chimiques des tungstates et des sulfates est sans doute mieux expliquée par le fait qu'ils sont isochors. L'« isochorisme » serait donc une condition nécessaire pour que des composés aient des propriétés chimiques voisines. C'est le cas des bromures et des iodures alcalins qui ne sont pas isomorphes mais qui sont sensiblement isochors. On pourrait considérer l'isomorphisme comme un cas particulier de l'isochorisme : le rapport du volume apparent au volume réel serait le même pour 2 composés et, en outre, les volumes réels seraient les mêmes.

Pour la bibliographie générale sur les parachors se reporter à l'article Parachor et constitution chimique, par Paul PASCAL *Traité de Grignard*, tome II.

(1) A. BERTHOUD, *Précis de Chimie Physique*. — (2) V. M. GOLDSCHMIDT, *Ber.*, 1927, 60, 1263. — (3) L. PAULING, *J. Am. Chem. Soc.*, 1927, 49, 765. — (4) TRICHÉ, *C. R.*, 1943, n° 19, t. 216, 10 mai, p. 641. — (5) X. SUGDEN, *Parachor et Constitution chimique*, *J. C. S.*, 1929, p. 316-330. — (6) P. PASCAL, *Les acides minéraux*, fascicule II, 1930-1931, librairie Guillon.

(Institut de Chimie de Toulouse. Chimie générale.)

N° 23. — La constitution des acides halogénés. Application de la notion de parachor spécifique à la détermination du rayon de l'ion hydrogène H^+ ; par Henri TRICHÉ (15.7.43).

La notion de parachor d'une famille de composés de propriétés chimiques analogues permet le calcul des rayons ioniques. L'application faite aux acides halogénés fournit une valeur de l'ordre de 1 Å pour le rayon de l'ion H^+ associé à un autre ion négatif. Le rayon de l'ion H^+ dans un composé (acides halogénés, NH_3 , PH_3 , OH^-) est sensiblement égal à la distance du noyau H^+ au noyau de l'ion négatif. Celui-ci se dilate d'un volume égal à celui de l'ion H^+ qui y est introduit. L'ion négatif se comporte comme un ion très petit par rapport à l'ion H^+ . Les résultats obtenus sont, en particulier, en accord avec les structures cristallines trouvées au moyen des rayons X.

Dans un mémoire précédent nous avons indiqué la possibilité de calculer un rayon ionique connaissant les parachors P_1 et P_2 de 2 composés et un nombre suffisant de rayons ioniques.

$$\frac{P_1}{\Sigma r_1} = \frac{P_2}{\Sigma r_2} = P_s$$

On prend comme inconnues le parachor spécifique de la famille P_s et le rayon ionique inconnu r . Le calcul de r sera d'autant plus exact que les propriétés des 2 composés seront plus voisines et par suite que le parachor spécifique sera mieux défini. En particulier si les deux composés peuvent présenter une association moléculaire, il faut que le degré d'association soit le même.

Sans attacher une valeur trop grande à cette méthode, il est intéressant de l'appliquer au cas particulier important de l'ion H^+ . Les rayons X ne peuvent donner d'indication sur l'ion H^+ , à cause de l'absence d'électrons et, pour cette dernière raison, on admet que l'ion H^+ est extrêmement petit et a un rayon pratiquement nul. Appliquons donc la méthode du parachor spécifique aux acides halogénés et s'il ne faut pas s'attendre à une précision extrêmement grande, du moins l'ordre de grandeur trouvé pour la valeur du rayon de H^+ sera une indication intéressante.

Dans une note précédente (1) nous avons indiqué ce calcul et nous allons développer les arguments en faveur d'un rayon qui n'est pas nul.

Les acides halogénés sont formés par un ion halogène négatif et un ion hydrogène positif. On connaît les parachors des 3 acides: HCl, 67,8; HBr, 81,4; HI, 105,3. Les rayons des ions halogènes sont connus: Cl^- 1,81 Å; Br^- 1,96 Å; I^- 2,20 Å. Désignons par x le rayon de H^+ et par P_s le parachor spécifique de la famille:

$$\frac{67,8}{x + (1,81)_2} = \frac{81,4}{x + (1,96)_2} = \frac{105,3}{x + (2,20)_2} = P_s$$

Les parachors de ClH et BrH donnent $x = 1,27$ Å et $P_s = 8,58$. Les parachors de BrH et IH donnent $x = 1,46$ Å et $P_s = 7,61$.

L'ion H^+ n'ayant pas d'électrons ne se comporte pas comme les autres ions positifs. On admet qu'il se rapproche de l'ion halogène et que, par suite, celui-ci subit une grande déformation. Le noyau de l'ion H^+ ne subit pas de répulsion de la part des électrons de l'ion halogène, sa position d'équilibre est déterminée par la répulsion qui se produit entre les 2 noyaux (2).

Or, on connaît les distances des noyaux de l'ion halogène et de l'ion H^+ ; cette distance d a été trouvée en considérant les moments d'inertie des molécules (3). Pour HCl $d = 1,265$ Å; pour HBr $d = 1,407$ Å. Si l'on compare ces distances aux rayons trouvés; on est amené à admettre que pour l'ion H^+ , l'ion halogène a un rayon très faible. Cependant l'ion halogène se dilate d'un volume égal à la partie de l'ion H^+ qu'il renferme; le volume réel de la molécule d'acide étant toujours la somme des volumes de chacun des ions.

En résumé le noyau de l'ion H^+ se trouve à l'intérieur de l'ion halogène dilaté, à moins qu'il y soit complètement enfermé si l'on admet que l'ion halogène est déformé.

Confrontation de ces conclusions avec les autres résultats connus.

Volume moléculaire. — Le rayon de l'ion H^+ étant du même ordre de grandeur que ceux des ions alcalins, on doit s'attendre à un volume moléculaire pour HCl solide de l'ordre de ceux des halogénures alcalins. Or, les volumes moléculaires apparents à l'état solide définis par le rapport de la masse moléculaire à la densité sont: HCl (24,6), NaCl (27), LiCl (20).

Réseau moléculaire. — La position particulière de l'ion H^+ par rapport à l'ion halogène, ne semble pas devoir faire hésiter sur la nature de la liaison qui est ionique. D'autre part, il semble bien établi que la cristallisation des acides halogénés se fait sous la forme de réseaux moléculaires et non pas de réseaux ioniques.

Or, on admet que la valeur élevée du volume moléculaire apparent est un argument en faveur de la cristallisation en un réseau moléculaire. Cet argument doit être abandonné, car si le volume apparent est de l'ordre de ceux des halogénures alcalins, il en est de même du volume réel. Il est plus logique d'expliquer la formation du réseau moléculaire par la forme particulière de la molécule HCl (l'ion H^+ étant partiellement ou complètement noyé dans l'ion halogène dilaté) dont l'ensemble est neutre.

Grandeur de la maille cristalline. — L'étude aux rayons X (4) a montré que la maille contient 4 molécules et a le volume suivant :

Pour HCl $162 \frac{1}{2} 10^{-24}$ et $154,7 10^{-24}$ cm³

Pour HBr $192 10^{-24}$ et $190 10^{-24}$ cm³

suivant la température.

Les parachors de HCl et HBr permettent de faire le calcul de Σr_i (r étant le rayon d'un ion). Nous pouvons donc calculer une valeur inférieure de la grandeur de la maille de HCl et HBr.

Pour HCl $\Sigma r_i = 7,97$. Le volume réel de 4 molécules est donc $135,5 10^{-24}$ cm³. Pour HBr $\Sigma r_i = 9,57$ ou $10,63$ suivant que le calcul a été effectué à partir des parachors de HCl et HBr ou HBr et HI. Le volume réel de 4 molécules est donc de $178,05$ ou $160,30 10^{-24}$ cm³ suivant la valeur adoptée pour Σr_i . On vérifie ainsi que les volumes réels des molécules dans la maille sont inférieurs aux volumes correspondants des mailles.

Comparaison de la molécule HCl et de l'atome d'argon. — D'après Van Arkel et Boer (5), on se représente la molécule d'acide chlorhydrique comme une atmosphère électronique entourant 2 noyaux. « De l'extérieur on ne distingue guère, dans le cas de l'acide chlorhydrique, par exemple, s'il s'agit d'un noyau porteur de 18 charges ou d'un noyau de 17 charges (chlore) et d'un ion H^+ ; la molécule d'acide chlorhydrique doit donc présenter certaines analogies avec l'argon. Elle montre toutefois une certaine symétrie, mais une élévation de température fait naître dans le réseau cristallin une rotation qui entraîne finalement l'effacement complet de cette symétrie. L'acide chlorhydrique se comporte d'une manière analogue à l'argon dont il possède d'ailleurs, et très exactement, le réseau cristallin. »

L'acide chlorhydrique cristallise dans le système cubique à faces centrées (au moins dans un certain domaine de températures), la maille contient 4 molécules. L'argon cristallise également dans le système cubique à faces centrées et la maille contient 4 atomes. Dans le cas de l'argon, on a calculé le diamètre de l'atome dans les cristaux en supposant que dans le réseau cristallin les atomes se comportent comme des sphères rigides en contact. Ce diamètre a pour valeur 3,84 Å et le rayon 1,92 Å.

L'analogie étant très grande entre HCl solide et l'argon solide au point de vue de la cristallisation, on peut aussi admettre que les molécules d'acide chlorhydrique sont des sphères rigides en contact et connaissant les dimensions de la maille cristalline calculer le rayon de l'ion H^+ . Le réseau cristallin de l'acide chlorhydrique est un réseau cubique à faces centrées et la maille contient 4 molécules. D'après Natta (4), l'arête de la maille est 5,46 Å et on peut calculer la distance des centres de 2 molécules. Cette distance est de 3,87 Å d'où l'on déduit le rayon de la molécule 1,93 Å. On calcule ensuite le cube de ce rayon : 7,189. Connaissant le rayon de l'ion Cl^- on trouve pour le rayon de l'ion H^+ : 1,08 Å. Il faut remarquer que tous ces calculs sont faits en supposant que la molécule d'acide chlorhydrique est sphérique, ce qui n'est pas exact, puisque la réfraction moléculaire indique une grande déformation de l'enveloppe électronique de l'ion Cl^- par l'ion H^+ . La concordance entre les valeurs du rayon trouvées au moyen des parachors (1,27 Å) et celle trouvée par les rayons X (1,08 Å) est donc acceptable. Il faut remarquer en outre que la valeur 1,27 Å obtenue en combinant les parachors de HCl et HBr est un rayon moyen, intermédiaire entre ceux de H^+ dans HCl et dans HBr.

Conductibilité électrique. — On sait que la conductibilité électrique de l'acide chlorhydrique pur est extrêmement faible. La forme particulière de la molécule explique bien ce fait. Puisque les 2 ions s'interpénètrent, leur ensemble forme un dipôle et le champ électrique ne peut avoir qu'un effet d'orientation.

Réfraction moléculaire. — Les résultats obtenus par l'étude des réfractions moléculaires ont montré que les orbites électroniques des ions halogènes sont déformées par l'ion H^+ et l'on avait déjà été conduit à admettre que cet ion formé par un noyau reste dans l'enveloppe électronique. L'étude des parachors confirme ce fait en donnant quelques précisions sur la grandeur de l'ion H^+ et la déformation qui en résulte pour l'ion halogène.

Détermination du rayon de l'ion H^+ dans les composés NH_3 , PH_3 , AsH_3 .

Les parachors de ces 3 composés sont respectivement : 60,3, 94,5, 104,2. On connaît les rayons ioniques de N^{---} , P^{---} , As^{---} qui ont respectivement pour valeur 1,71, 2,12, 2,22 Å. Comme dans le cas des acides halogénés, désignons par x le rayon inconnu de H^+ et par P_s le parachor de la famille. Les rayons ioniques utilisés ont été calculés par Pauling. Au moyen des parachors de NH_3 et PH_3 , on tire $x = 1,00$ Å; ceux de PH_3 et AsH_3 donnent la valeur $x = 1,42$ Å. Les parachors spécifiques trouvés ont pour valeurs 7,5 et 6,8.

Comme pour les acides halogénés, il est intéressant de comparer les rayons trouvés, à la distance des noyaux. Ces distances obtenues par divers auteurs en analysant le spectre de bande sont les suivantes : distance N-H : 1,02 Å; distance P-H : 1,5 Å. Pour ces composés la concordance entre le rayon de l'ion H^+ et la distance des noyaux de l'ion central à l'ion H^+ est encore meilleure que dans le cas des acides halogénés.

Remarque. — Nous sommes donc amenés à conclure que le rayon de l'ion H^+ dans un composé est sensiblement égal à la distance des noyaux. Voyons si cette conclusion subsiste en considérant les ions contenant l'ion H^+ et dont on connaît le rayon.

Pour l'ion OH^- , on admet qu'il y a pénétration de l'ion H^+ jusqu'au noyau de l'ion O^{--} . Il se forme ainsi un ion analogue à l'ion F^- ; les 2 ions OH^- et F^- ont d'ailleurs des rayons de valeurs voisines, 1,34 et 1,33 Å, ce qui confirme bien l'hypothèse précédente. Mais cette hypothèse est encore vérifiée en considérant les valeurs des rayons OH^- et O^{--} (1,34 et 1,35 Å). En effet la règle que nous avons trouvée précédemment peut s'énoncer comme suit : le rayon de l'ion H^+ dans un composé est sensiblement égal à sa distance au noyau de l'autre ion. Celui-ci se dilate d'un volume égal à celui de l'ion H^+ qui s'y est introduit. Appliquons ces considérations à l'ion OH^- ; l'ion H^+ pénètre jusqu'au noyau de l'ion O^{--} , par conséquent sa distance au noyau est nulle et son rayon également. L'ion O^{--} ne se dilate donc pas par l'introduction de l'ion H^+ et par suite l'ion OH^- a sensiblement le même rayon que l'ion O^{--} .

Les résultats précédents ne sont pas applicables à l'ion NH_4^+ dont le rayon a pour valeur 1,41 Å; dans ce cas il y a peut-être non seulement déformation des orbites électroniques de l'ion N^{---} , mais modification de la distribution des électrons.

Conclusion. — Dans les acides halogénés, les composés tels que NH_3 , PH_3 , AsH_3 , l'ion OH^- , l'anion a un rayon très petit vis-à-vis de l'ion H^+ , mais il se dilate d'un volume égal à la partie de l'ion H^+ qu'il renferme. L'ion H^+ aurait un rayon légèrement variable suivant les composés et approximativement égal à la distance des 2 noyaux. Bien que le rayon de l'ion H^+ ait toujours été considéré comme très petit, les valeurs trouvées ne sont pas en contradiction avec les autres résultats connus. Le rayon de l'ion H^+ peut d'ailleurs être considéré comme nul quand ce ion est seul et avoir une valeur relativement grande quand ce ion est à l'intérieur d'un anion.

(1) H. TRICHÉ, *C. R.*, n° 22, 1943, 216, 737, 31 mai. — (2) VAN ARKEL et DE BOER, *La valence et l'électrostatique*, Alcan, p. 39. — (3) *Ibid.*, p. 111. — (4) NATTA, *Structure et polymorphisme des acides hydrohalogénés*, *Gazz. chim. ital.*, 1933, 63, 425-439. — (5) VAN ARKEL et DE BOER, *La valence et l'électrostatique*, Alcan, p. 39.

(Institut de Chimie de Toulouse. — Chimie générale.)

**N° 24. — Études complémentaires sur la viscosité des liquides.
Application aux carburants; par Raymond LAUTIE (8.9.43).**

Discussion des diverses formules usuelles reliant la viscosité à la température et au volume spécifique.

Règles permettant d'étudier d'une part la constitution moléculaire des liquides purs et, d'autre part, la composition et l'état moléculaire de mélanges même complexes, tels que les carburants et les lubrifiants.

Règle générale de la température. — Depuis les recherches de Coulomb (1784) et surtout celles très minutieuses de Poiseuille (1843), on sait que la fluidité ϕ , inverse de la viscosité (η), est une fonction continue croissante de la température absolue $T = 273^\circ + t$. On admit d'abord qu'elle variait linéairement. Ceci s'avéra vite insuffisant pour un intervalle de températures notable. Même un trinôme du second degré traduit mal les variations.

D'expériences précises, dues en particulier à Thorpe et Rodger (1895), j'ai déduit (1), dès 1939, une relation empirique très générale et d'une grande approximation :

$$(1) \quad \tau = \frac{(a + b \cdot T)^x}{(c - T)^y}$$

Les trois constantes (a), (b) et (c) caractérisent assez bien le liquide pur normal. Les exposants (x) et (y) renseignent plutôt sur son état d'association moléculaire. Représentant bien les faits sur une grande échelle de températures, tant pour le liquide normal que pour les mélanges complexes polymérisés, la formule précédente contient comme cas particuliers, celle de Graetz (1888) avec $x = y = 1$; celle de Slotte (1889) avec $y = 0$; celle de Batschinski (1911) avec $a = y = 0$ et $x = 3$, qui toutes sont surtout correctes autour de 20°. A défaut d'une grande exactitude, leur simplicité indéniable rend les calculs commodes et rapides pour l'usage courant.

Je perds peu en précision, particulièrement avec les liquides habituels, en posant $a = 0$. Cette nouvelle formule à quatre constantes semble même *a priori* plus correcte au point de vue théorique. En effet, au zéro absolu, la fluidité doit être nulle. En général, j'utilise plutôt cette forme simplifiée, très suffisante, même pour de larges battements de température. Dans ces conditions, l'exposant (x) s'écarte peu de *trois* pour les fluides purs pratiquement normaux et la constante (c) représente à peu près la température absolue critique. En admettant qu'il en est vraiment ainsi, l'exposant (y) oscille légèrement autour de 3/10. Remarquons d'autre part que la densité absolue $D = 1/u$ est, dans ces conditions, proportionnelle à $(T_c - T)^{0,3}$.

J'en déduis :

$$(2) \quad \tau = A \cdot u \cdot T^3$$

celle-même, cas particulier de ma relation générale plus précise, que je justifierai plus loin :

$$(2 \text{ bis}) \quad \tau = B \cdot u^x \cdot T^y$$

dans laquelle les exposants (x) et (y) voisinent avec l'unité et trois. Par exemple, pour l'octane normal, je trouve $x = 1$ et $y = 2,81$.

En conséquence, dans un viscosimètre du type Baume, la durée d'écoulement d'un liquide varie sensiblement comme la puissance troisième de la température absolue. Je peux améliorer [2] d'une façon différente de [2 bis], en écrivant (1) comme je l'ai déjà proposé :

$$(3) \quad \tau = C \cdot u \cdot (1 + b \cdot T)$$

Dans un domaine restreint de température, la densité est presque invariable par rapport à la température. Je retrouve alors la règle de Batschinski (1911) qui considère la fluidité comme proportionnelle à la puissance cubique de la température absolue et plus exactement à une puissance positive de celle-ci. Mais les formules [1], [2] et [3] en montrent l'insuffisance dans le cas général.

Règle de la racine cubique. — Gartenmeister (2), puis Dunstan, Thole et Benson (3) ont admis qu'à 25° :

$$(4) \quad \frac{\tau}{M^3} \cdot 10^7 = 7,5$$

pour les liquides purs normaux, de masse M . La constante (7,5) devient anormalement élevée avec les liquides associés, tels que l'acide acétique et l'alcool méthylique. En réalité, je trouve que la constante précédente varie régulièrement dans une série normale directement homologue. En tenant compte de la règle de Batschinski, j'arrive en définitive à :

$$(5) \quad T^{3/2} \cdot n^{1/2} = a \cdot M + b$$

Le coefficient (a), indépendamment de T , est le même pour toutes les séries organiques. Si la constante (b), indépendante de T et seule caractéristique de la série organique considérée, vaut zéro, je retrouve exactement [4]. Pour des masses infinies, pratiquement pour des masses élevées, la formule [5] se confond avec [4]. Mais alors ni [4], ni [5] ne sont correctes, pas même assez approchées. En effet, elles ne s'appliquent qu'à des fluides peu visqueux, c'est-à-dire de faibles masses. Donc, la règle [4], envisageable comme une règle limite, n'est que rarement satisfaisante.

Plus particulièrement, j'obtiens à 20° :

$$\sqrt{10^7 \cdot n} = 0,1895 \cdot M + b$$

où la constante (b), très influencée par les diverses isoméries, vaut (1,95) pour les acycliques directs de moins de douze atomes de carbone.

La règle [5] explique la règle des mélanges que j'ai proposée (4) antérieurement :

$$[6] \quad 100 \cdot \sqrt{n} = x \sqrt{n_1} + (100 - x) \cdot \sqrt{n_2}$$

où (n_1) et (n_2) sont les viscosités des deux liquides purs, et où (x) est le nombre de molécules du liquide 1 pour cent molécules du mélange. On l'étend facilement aux mélanges complexes. Précise pour les liquides volatils, pour les essences légères, elle s'applique moins bien aux pétroles et mal aux huiles lourdes et aux lubrifiants. Chaque fois qu'elle n'est pas vérifiée, on peut affirmer que l'un au moins des constituants du mélange est anormal ou trop visqueux, ou que le mélange est le siège de réactions chimiques ou de polymérisations importantes.

Dans l'intervalle usuel (0°-40°), conformément à la règle de Batschinski, la racine cubique de la viscosité multipliée par la température absolue est une constante qui ne dépend que de la constitution moléculaire du liquide. Je remarque que cette constante, indépendante de la température dans ce domaine étroit mais suffisant, est fonction linéaire de la masse moléculaire, donc du nombre (p) d'atomes de carbone pour les fluides normaux :

$$[7] \quad n^{1/3} \cdot T = 3,8 \cdot p + b$$

Le coefficient (3,8), indépendant de T , est le même pour toutes les séries organiques. La constante (b), indépendante de T , caractérise les corps directement homologues et tient compte de toutes les isoméries qu'elle décèle nettement. Par exemple, elle vaut (20,3) pour les acycliques directs. Supérieure à [5] et surtout à [4], la formule [7] devient fautive au-dessus de douze atomes de carbone, c'est-à-dire pour les constituants des huiles lourdes, fussent-ils normaux.

L'ensemble de ces remarques revient à dire que le produit [$n^{1/3} \cdot T$] jouit de propriétés additives pour les fluides peu visqueux. Je pose arbitrairement que les simples liaisons n'interviennent pas. J'en déduis les incréments :

$$\begin{aligned} \text{carbone} &= -16,5 \\ \text{hydrogène} &= +10,15 \\ \text{isomérisation simple} &= -1,0 \end{aligned}$$

Exemple sur les paraffines simples assez volatiles :

p	4	5	6	7	8	9	10	iso 5	iso 6	iso 7
$n^{1/3} \cdot T$ expé.	35,1	38,8	43,1	46,9	51,3	54,2	58,4	38,5	42,2	45,7
$n^{1/3} \cdot T$ calc.	35,5	39,3	43,1	46,9	50,7	54,5	58,4	38,3	42,1	45,9

Chaque isomérisation particulière, quelle que soit sa nature, impose un incrément spécial, très difficile à prévoir. Cependant dans beaucoup de cas, cette règle permet de trancher entre diverses constitutions possibles. De [7], par analogie entre [5] et [6], dérive l'excellente formule [8] des mélanges :

$$[8] \quad 100 \cdot n^{1/3} = x \cdot n_1^{1/3} + (100 - x) \cdot n_2^{1/3}$$

valable pour des liquides peu visqueux et qui implique les mêmes restrictions d'application que [6]. Elle est correcte dans le cas des constituants des essences, beaucoup plus que ne le laisserait supposer la précision sur [7]. Dans l'ensemble, la règle de la racine cubique l'emporte en exactitude sur la règle de la racine carrée, aussi bien pour le corps pur que pour le mélange.

Règle du logarithme. — J'ai antérieurement montré (1) que dans le cas général, la formule logarithmique :

$$[9] \quad \log(n) = a + \frac{b}{T} + c \cdot \log(T) + d \cdot T$$

est vérifiée jusqu'au-dessus du point d'ébullition normale par les liquides même associés ou très visqueux et par les mélanges, fussent-ils complexes comme les lubrifiants et les huiles végétales, si l'on ne suppose rien sur aucune des quatre constantes. La précision demeure grandement suffisante si l'on admet que la constante (d) est nulle. Dans les mêmes conditions, la tension de vapeur P du liquide pur obéit à la règle semi-empirique de Dupré-Herz :

$$[9 \text{ bis}] \quad \log(P) = A - \frac{B}{T} + C \cdot \log(T)$$

très correcte si l'on ne relie pas thermodynamiquement ses deux dernières constantes à la chaleur de vaporisation (6).

Par comparaison entre [9] et [9 bis], je déduis, en posant : $\frac{B}{b} = x$ et $y = c \cdot x + C$

$$[9 \text{ ter}] \quad \frac{nx \cdot P}{T_y} = \text{constante.}$$

Cette relation est bien vérifiée par les liquides purs normaux ou associés, volatils ou de masse moléculaire élevée (1). Elle reste exacte pour les mélanges tels que les essences, le long de la courbe à rapport volumétrique « vapeur-liquide » constant. Au-dessous du point d'ébullition, on peut négliger le terme logarithmique dans les deux formules sans nuire à la précision. Autrement dit $c = C = y = 0$. On retrouve alors, d'une part la formule classique de De Guzman, d'autre part la formule d'Emmanuel Lagatu généralisée (1). Avec cette simplification, le logarithme de la viscosité apparaît comme fonction linéaire de l'inverse de la température absolue. L'expérience vérifie pleinement cette relation pour les corps purs et pour les mélanges qui ne donnent pas lieu à des réactions chimiques trop importantes. Je l'ai appliquée avec succès aux lubrifiants, à l'huile d'olive, de pépin de raisin, de soja..., etc... D'une façon générale, si un liquide pur ne la suit pas, vers les basses températures, on peut affirmer qu'il est le siège de polymérisations accentuées ou anormales. Cette remarque est donc d'une grande importance. Le rapport B/b varie peu autour de (4,5) pour les corps organiques purs les plus usuels. Comme (B) est à peu près proportionnel à la chaleur latente moléculaire de vaporisation et comme dans ces mêmes cas, la règle de Trouton est sensiblement correcte je retrouve la règle de Prasad qui exige que (b) soit proportionnel à la température absolue d'ébullition (1). En réalité, cette règle ne constitue qu'une approximation dont on ne se servira pas pour le calcul précis de la constante (b) dans le but d'utiliser l'équation de De Guzman.

Cependant, quand elle n'est pas *grosso modo* satisfaite, on doit conclure que le corps pur est associé. On constate alors que l'exposant (x) prend des valeurs anormalement basses.

Dunstan et Thole (1913) ont montré qu'à 20°, (log. n) possède des propriétés additives. Ceci se vérifie (5) encore entre 0° et 50°, c'est-à-dire dans l'intervalle des températures habituel. Les incréments sont donc de la forme :

$$\log (H) = h + \frac{k}{T}$$

Leur existence prouve que (log. n) est fonction linéaire de la masse moléculaire dans une série directement homologue. En fait, ceci n'est exact que pour les masses peu élevées. Alors que la relation logarithmique de De Guzman s'applique aux liquides quelconques très fluides et très visqueux, par contre la règle de Dunstan et Thole ne vaut que pour les corps *purs normaux volatils* en général ayant moins de douze atomes de carbone. Cependant, elle conduit par analogie à une règle des mélanges acceptable :

$$[10] \quad 100 \cdot \log (n) = x \cdot \log (n_1) + (100 - x) \cdot \log (n_2)$$

mais moins précise que [6] et [8]. Le plus souvent, elle fournit des valeurs trop faibles alors que [6] et [8] les donnent plutôt un peu trop fortes.

En résumé, quand le coefficient angulaire (b) n'est pas constant au-dessous du point d'ébullition normale, le liquide quelconque est le siège d'associations moléculaires ou de réactions chimiques. L'inverse n'est pas vrai car on peut avoir une représentation graphique linéaire avec des fluides anormaux. En plus pour le corps pur, si la règle d'additivité s'applique, il est normal. Dans le cas contraire, on admettra qu'il est soit trop visqueux, soit polymérisé.

Dans les relations [9] et [9 bis], les divers coefficients peuvent varier sensiblement suivant le choix des valeurs expérimentales, sans que le résultat global (log. n) soit entaché d'erreur. Comme le coefficient (c) diffère assez peu d'un corps à l'autre, je le pose arbitrairement égal à (0,4).

A la formule logarithmique à trois constantes (a, b, c) tirée de [9], Vogel (1921), Andrade (1930) et Sheppard (1930) préfèrent celle à trois constantes :

$$[11] \quad \log (n) = a + \frac{b}{c + T}$$

Bien que d'un calcul moins aisé que [9] simplifiée, je la préfère pour les huiles de graissage. Je lui substitue parfois :

$$[12] \quad \log (n) = a + \frac{b}{T_x}$$

plus exacte encore mais d'un maniement mathématique délicat.

Règle d'isofluidité. — L'existence même des nombreuses règles empiriques précédentes, d'un usage souvent limité, montre la difficulté de relier théoriquement la viscosité à la température. Sans connaître l'équation exacte, il est possible de calculer la fluidité à une température donnée d'un liquide *normal ou pur ou complexe* si l'on connaît la courbe complète d'un liquide *normal étalon*, même chimiquement très différent, grâce à ma règle d'isofluidité. Si T_1 et T_2 sont les températures absolues pour lesquelles ces deux liquides quelconques ont même fluidité, je trouve que :

$$[13] \quad T_2 = \frac{a \cdot T_1}{1 + b \cdot T_1}$$

Cette règle très importante ne dérive pas mathématiquement de la formule [9] réduite aux deux premières constantes. En effet, elle s'applique à un intervalle de températures beaucoup plus large que ne le permet cette dernière. Pratiquement, je l'utilise « jusqu'à l'ébullition ». Si deux liquides *quelconques* obéissent à la règle d'isofluidité, ils sont ou tous deux normaux ou tous deux anormaux. S'ils ne la suivent pas, ils sont ou tous deux anormaux ou l'un d'eux est anormal. Il est préférable de prendre un liquide pur normal pour liquide de référence, par exemple l'heptane ou le fluorobenzène. Ceci permet de discuter sur l'état de polymérisation du liquide pur ou du mélange à comparer. Bien qu'on puisse comparer des liquides très différents tels que le couple « huile d'olive-benzène », ou le couple « eau-mercure », il vaut mieux s'adresser si possible à des fluides chimiquement voisins. Il arrive assez souvent que dans pareils cas, la constante (b) s'annule, surtout pour un intervalle de températures réduit. Sous cette forme très simple, j'utilise [13] dans la comparaison de deux essences ou de deux lubrifiants, aux températures ordinaires.

Dans tous les cas précités, avec les mêmes considérations, je remplace quelquefois [13] par [14] plus précise, d'un calcul aussi simple et qui, pour les mêmes raisons, ne dérive pas de [2] généralisée :

$$[14] \quad \log T_2 = b + a \cdot \log T_1$$

Pour (a) égal à l'unité, je retrouve la règle simplifiée précédente (cas $b = 0$).

Règle de Batschinski. — Remarquons que $D_0 - D = K \cdot T^x$ avec (x) voisin de trois. Portons ce résultat dans [2]. J'obtiens alors :

$$[15] \quad \varphi = a(U - U_0)$$

La fluidité du liquide pur est proportionnelle à l'espace libre du corps. Cette règle, due au savant russe Batschinski (7), se trouve justifiée par l'expérience au-dessous du point d'ébullition normale et au-dessus de (+ 10°). Sans rien imposer au volume limite (U_0), je l'ai étendue aux sels fondus, aux liquides purs polymérisés, aux mélanges le long d'une courbe d'isocomposition, aux carburants et aux lubrifiants végétaux et minéraux. Cependant, elle m'est apparue insuffisante au-dessus de 20° ou vers la température de fusion et inapplicable aux mélanges le long d'une isotherme. Le volume limite (U_0) ou le volume moléculaire limite ($M \cdot U_0$) qui jouit d'intéressantes propriétés additives permettant d'étudier les structures moléculaires, a une valeur à mon avis trop élevée. Prenons l'exemple de l'octane. Le diamètre rectiligne de Mathias fournit $D_0 = 0,9579$ trop forte parce que la droite théorique aux basses températures passe au-dessus de la courbe vraie. La densité réduite doit dépasser (3,5). Donc la valeur minima possible est $D_0 = 3,5 \times D_c = 3,5 \times 0,234 = 0,819$. Autrement dit $0,82 < D_0 < 0,9579$. La règle de Sugden ($D-d$) = $a(T_c - T)^x$ échelonne les valeurs possibles entre 0,87 et 0,91. Alors que la règle de Batschinski conduit au nombre trop bas 0,7678 dont la valeur réduite 3,28 est incorrecte. Remarquons que les règles connues reliant la densité à la température donnent des densités limites fort différentes. Malgré ces écarts, difficiles à expliquer si l'on n'admet pas que ces règles sont toutes insuffisantes aux basses températures, on calcule chaque fois des volumes moléculaires limites obéissant avec précision à des règles d'additivité. Ceci explique pourquoi la règle des incréments de Batschinski s'applique au volume limite de [15] malgré sa valeur anormalement élevée. J'améliore les résultats en écrivant :

$$[16] \quad \varphi = a \cdot (U - U_0)^x$$

où $1 < x \leq 1,3$. Pour l'octane, avec $x = 1,135$, je retrouve les résultats expérimentaux plus correctement entre 0° et 120°. Mais $D_0 = 0,7849$, certes meilleure, s'avère encore trop basse. La précision gagnée n'est pas suffisante pour faire rejeter la formule [15] si commode au point de vue des calculs.

La proportionnalité entre la fluidité et l'espace libre, en tenant compte des

équations d'état des fluides dans lesquelles on peut négliger la pression P devant la pression interne cinétique π , conduit à :

$$[17] \quad \varphi = K \cdot \frac{T}{x} = k \cdot T \nu \cdot (u + a)x$$

dont [2] et [2 bis] ne sont que deux cas particuliers. D'une manière générale, j'élimine la constante (a) qui complique considérablement les calculs sans accroître notablement la précision. Par mesure de simplification, je pose assez souvent $x = 1$. L'expérience la justifie dans les cas usuels. Par contre, je calcule toujours l'exposant (y) bien qu'il s'écarte peu de trois. Par exemple, l'octane donne $y = 2,81$.

Règle de la densité. — J'ai constaté que :

$$[18] \quad \varphi = a \cdot (D_0 - D)x$$

relation plus exacte, surtout aux basses températures, que [15], [16] et [17]. L'exposant (x) oscillant très peu autour de deux, je pose dans les cas où je ne recherche pas une grande précision :

$$[19] \quad \sqrt{\varphi} = A \cdot (D_0 - D)$$

Les densités limites ainsi calculées sont acceptables.

Par exemple, pour l'octane, $D_0 = 0,842$ qui conduit à une densité réduite de 3,6. Le volume moléculaire limite que je déduis de [19] admet des incréments d'additivité. J'adopte, avec un incrément arbitrairement nul pour la simple liaison :

$$\begin{array}{l} \text{carbone} \dots\dots\dots = + 10,5 \\ \text{hydrogène} \dots\dots\dots = + 2,85 \end{array}$$

Exemple pour les paraffines directes d'un nombre (p) d'atomes de carbone :

p	5	6	7	8
V_0 calc.	86,6	102,8	119,0	135,2
V_0 expé.	87,0	101,8	119,1	135,4

Le coefficient A varie assez régulièrement dans une même série comme le montre le cas des paraffines directes :

p	5	6	7	8
A	103	101	100	98

Règle des tensions de vapeur. — De la formule générale [9 ter], j'ai déduit la formule simplifiée :

$$[20] \quad \pi = a \cdot P^x$$

valable au-dessous du point d'ébullition. Donc, à pression commune, pour deux liquides purs :

$$[21] \quad \log \pi_2 = k + \frac{x}{y} \cdot \log \log \pi_1$$

L'exposant (x) ne s'écarte pas beaucoup de $2/9 = 0,222$. Pour le pentane, je trouve $x = 0,240$ et pour l'octane, 0,214. Autrement dit, le rapport x/y est voisin de l'unité. Sous la même tension de vapeur, le rapport des fluidités de deux liquides purs est sensiblement constant, si l'un des deux n'est pas anormal ou si l'intervalle des températures n'est pas excessif. La formule [20] permet de retrouver [9], [11] et [12] par comparaison avec la règle empirique des tensions de Dupré, d'Antoine (1898) ou de Lautié (1940).

Applications aux carburants et aux lubrifiants. — Les formules [9 ter] et [20] s'appliquent très bien au-dessous du « point d'ébullition commençante », aux diverses essences usuelles. Des difficultés n'apparaissent que pour les huiles demi-fluides vers les basses températures par suite d'associations de plus en plus grandes. Pour conserver le plus de précision possible, on mesurera la pression le long d'une courbe à rapport volumétrique « liquide-vapeur » R constant. Pour une même pression de référence correspondant à un même rapport R, les fluidités de deux essences varient comme :

$$[22] \quad \log \pi_2 = b + a \cdot \log \pi_1$$

beaucoup plus longtemps que ne l'indique la règle [20]. De même, laissant ce rapport R fixe et faisant varier la pression commune de deux huiles semi-fluides, je vérifie [22] alors que [20] peut être inapplicable. Le liquide de comparaison doit

être aussi voisin que possible pour que les résultats aient quelque précision. Par exemple, on comparera une essence roumaine d'aviation à une essence d'aviation de Balikpapan.

La formule logarithmique générale [9], sur un grand intervalle de températures et celle de De Guzman, sur un intervalle plus réduit mais pratiquement suffisant, s'appliquent aux carburants et aux lubrifiants les plus divers. Ce n'est que vers les basses températures que le désaccord peut se produire et s'accroître considérablement au fur et à mesure qu'on approche de la formation pâteuse. Je l'interprète comme dû à des polymérisations énormes car les lois de Poiseuille restent vérifiées. L'huile d'olive en est un exemple fort probant. De l'écart plus ou moins grand, je conclus à une plus ou moins grande association. Le fait est général pour les huiles végétales et minérales. Dans de tels cas, on a intérêt à se servir plutôt des relations [11] et [12].

La règle d'isofluidité [13] est d'une grande utilité. A fluidité égale, elle permet de comparer deux essences quelconques. On prend pour référence une essence bien connue et normale. Alors si [13] n'est pas satisfaisante, l'essence à comparer présente des anomalies qu'il convient d'approfondir surtout au-dessous de 30°. Si la règle est satisfaite, plus la constante (*b*) du dénominateur s'écarte de zéro, plus les deux essences sont dissemblables au point de vue physique. Mêmes remarques pour la comparaison entre lubrifiants. En particulier, on pourra suivre ainsi les perturbations en fonction du temps, apportées par la cuisson à température constante et par le vieillissement dû à l'oxydation par l'air et aux effets mécaniques.

Règle des fluidités isothermes. — Portons en abscisses la fluidité φ , et en ordonnées la fluidité φ_1 de deux liquides purs pris à la même température. La courbe ainsi obtenue comporte dans l'intervalle de 50° autour de la valeur moyenne 20°, une portion pratiquement rectiligne. Cette droite :

$$[23] \quad \varphi_2 = a \cdot \varphi + b$$

admet un coefficient angulaire positif. Par contre, la constante (*b*) qui, théoriquement, devrait être nulle, est tantôt positive, tantôt négative, parfois égale à zéro. Prenons, par exemple, le toluène pour liquide pur normal de base. Nous trouvons que (*b*) est positif avec le pentane, l'hexane, l'acétone et le brome; que (*b*) est nul avec l'octane et l'iodure d'isopropyle; que (*b*) est enfin négatif avec le tétrachlorure de carbone et le propionate d'éthyle. La règle [23], forcément fautive aux basses températures permet entre 0° et 50° au moins, la comparaison entre liquides purs fort différents (couple brome-octane; couple métaxylène-octane); mais elle s'avère d'autant meilleure que les corps à comparer sont chimiquement plus voisins. Si elle n'est pas correcte dans un tel domaine, un des deux liquides au moins est associé. Par contre, elle peut être vérifiée par deux liquides anormaux. La règle [23] et toutes les remarques qui la complètent, s'appliquent entièrement aux carburants volatils, aux mélanges les plus divers mais pas aux lubrifiants. Dans tous ces cas, il sera préférable de prendre pour référence un liquide normal, l'heptane, par exemple, ou mieux un mélange bien connu, de préférence normal et surtout le plus proche possible de l'essence ou de l'huile à étudier. On voit de suite l'intérêt de la règle pour le calcul d'une fluidité inconnue ou pour l'étude de l'état de polymérisation d'un liquide quelconque.

L'existence de cette règle pratique tient à ce que tous ces corps assez peu visqueux suivent non pas exactement la règle simplifiée de Batschinski mais avec précision ma règle :

$$[24] \quad \varphi = A \cdot T^3 + B$$

dans laquelle le coefficient A est toujours positif et la constante B tantôt positive, tantôt nulle, tantôt négative. En somme, cette dernière corrige l'hypothèse peu précise d'un exposant universel égal à trois.

Voici quelques valeurs de B :

C_3H_8 + 40	C_3H_{14} 0	C_3H_{16} - 20	C_4H_{10} - 55	$m.C_4H_8(CH_3)_2$ - 15	$CH_3CO_2C_2H_5$ - 40
$(C_2H_5)_2O$ - 25	CH_3COCH_3 + 12	$CHCl_3$ + 10	CCl_4 - 42	Br - 10	CH_3CO_2H - 40

A remarquer que l'acide acétique fournit une bonne vérification de [24], malgré sa polymérisation variable.

Bien que certainement fautive aux très basses températures, cette règle paraît d'une grande exactitude entre 0° et le point d'ébullition normale.

Il est indéniable que [23] choque par l'existence de la constante (*b*), bien qu'elle soit fort commode. Aussi, je la remplace parfois par :

$$[25] \quad \varphi_2 = \frac{a \cdot \varphi_1}{1 + b \cdot \varphi_1}$$

moins maniable, mais plus satisfaisante en théorie et en pratique vers les basses températures. Elle suit toutes les remarques énoncées pour [23], tant avec les liquides purs qu'avec les mélanges complexes. Il est alors facile de démontrer à partir de [25], qu'il existe une fonction Φ de la température seule et commune à tous les liquides normaux, de telle sorte que :

$$[26] \quad \tau = \frac{A \cdot \Phi}{1 + B \cdot \Phi}$$

où A et B sont des constantes caractéristiques du corps. Je pose très simplement que la fonction Φ est proportionnelle à la puissance troisième de la température absolue. Le dénominateur joue le rôle correcteur de la constante B dans [24]. S'il vaut l'unité, chose très exceptionnelle, on retombe sur la règle de Batschinski.

Conclusions. — J'ai relié la fluidité à diverses variables : température, densité et tension de vapeur. Ces formules empiriques ne sont pas d'égale valeur et d'une même commodité. Le choix de la variable « pression » n'est pas recommandable en pratique, la tension de vapeur étant difficile à mesurer au-dessous de la température d'ébullition. Comme la fluidité est déterminée en général au viscosimètre type Baume, il faut connaître simultanément la température et la densité. Donc, au point de vue expérimental, les relations qui introduisent la température ou le volume spécifique ou ces deux variables à la fois, sont équivalentes. Autrement dit, la formule de Batschinski n'exige pas plus de déterminations physiques *différentes* que celle de De Guzman. Pour connaître l'état moléculaire, il est cependant plus logique et plus exact de faire appel non pas aux volumes limites déduits des équations de viscosité mais, au contraire, aux volumes limites dérivés de relations entre la densité absolue et la température. Tous ces volumes moléculaires limites, qu'ils proviennent des formules de fluidité ou de formules plus directes entre le volume et la température, jouissent de propriétés additives plus ou moins précises. Les relations « densité-température » conduisent à V_0 avec une plus grande exactitude pour les liquides normaux. Elles présentent cependant divers défauts :

- 1° L'additivité n'est pas générale;
- 2° L'isomérisation n'apparaît pas toujours avec une netteté suffisante;
- 3° Le degré de polymérisation n'est pas bien déterminé. Ces faiblesses sont encore plus accentuées avec les volumes limites déduits des formules « fluidité-densité ».

Les relations « fluidité-température » fournissent des relations d'une additivité moins sûre. Par contre, l'association moléculaire apparaît beaucoup mieux et surtout l'isomérisation quelle que soit sa nature. Il est remarquable que la formule générale de De Guzman fixe sur le degré d'association et sur les moindres particularités de l'architecture moléculaire. Les résultats déjà acquis à son sujet incitent à poursuivre les recherches sur les relations qui existent certainement entre ses constantes et la position de certains atomes et des groupements fonctionnels. En résumé, on préférera se servir simultanément du volume limite provenant d'une bonne équation « densité-température » et de la formule de De Guzman, cette dernière n'intervenant que pour trancher entre diverses isomérisations.

- (1) R. LAUTIE, B. S. C., 1940, 7, 690. — (2) GARTENMEISTER, Z. f. phys., 1890, 6, 540. — (3) DUNSTAN, THOLE ET BENSON, Journ. Ch. Soc., 1914, 5, 782. — (4) R. LAUTIE, B. S. C., 1935, 2, 2188. — (5) R. LAUTIE, B. S. C., 1935, 2, 1468. — (6) R. LAUTIE, B. S. C., 1942, 9, 787. — (7) BATSCINSKI, Z. f. phys. Ch., 1914, 84, 643.

N° 25. — Obtention de sulfates métalliques. Application au sulfate cuivrique, par Raymond LAUTIE (8.10.43).

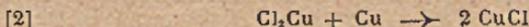
Par catalyse homogène au chlorure cuivrique, en phase aqueuse, l'anhydride sulfureux est oxydé par l'air en acide sulfurique qui réagit sur divers chlorures pour donner simultanément des sulfates et une solution chlorhydrique de concentration optima.

Généralités sur le cuivre. — Conformément à sa position dans la classification des éléments libres, le cuivre admet deux électro-valences. Il donne des cations univalents et divalents. Les seconds, les plus fréquents, sont en général les plus stables dans l'eau, en exceptant l'iode cuivrique. Les premiers sont souvent décomposés par l'eau. On cite comme stables les fluorure, chlorure, bromure, iode, cyanure, sulfocyanure, sulfure et sulfate cuivreux, tous peu ou pas solubles. La présence d'halogénures alcalins, d'halogénure d'ammonium, d'ammoniaque, de sulfate cuivrique, d'hydracides accroît considérablement leur solubilité par formation de complexes plus ou moins bien définis actuellement. Le sulfate cuivreux ne se conserve pas dans l'eau froide :

Le cuivre ainsi précipité m'est apparu comme un catalyseur aussi énergique que le cuivre pulvérulent provenant de la réduction d'un oxyde par l'hydrogène. Je l'obtiens plus simplement en versant de l'hydrate cuivreux électrolytique dans une solution étendue d'acide sulfurique. La réaction [1] ne se produit à chaud que partiellement ou pas du tout. On admet même qu'elle est inexistante au-dessus de 90°.

Les réducteurs usuels permettent de passer facilement du cation cuivrique au cation cuivreux. En pratique, « l'anion porteur » chlore est seul intéressant parce que les deux chlorures de l'équation d'oxydoréduction s'avèrent suffisamment stables, même à 100° et sont ou solubles ou solubilisables. L'air et l'oxygène régénérant avec rapidité le chlorure cuivrique par oxydation du chlorure cuivreux, ce couple oxydoréducteur est un catalyseur d'oxydation très commode. J'ai utilisé cette précieuse propriété pour oxyder d'une part le cuivre, d'autre part l'anhydride sulfureux.

Cas du cuivre. — Au contact du cuivre rouge ordinaire, le chlorure cuivrique en solution aqueuse se réduit en chlorure cuivreux, dès la température ordinaire :



Ce dernier corps, insoluble, colmate le métal et peut ainsi arrêter la réaction. Pour obvier à ce grave défaut, l'agitation même violente n'est pas suffisante. Une élévation de température solubilise le chlorure cuivreux et accélère de ce fait la réaction. L'addition de chlorures alcalins, d'acide chlorhydrique ou de sulfate cuivrique joue le même rôle solubilisateur.

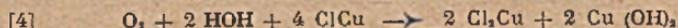
La rapidité de l'attaque dépend des états physiques du métal. Le cuivre rouge grenailé par jet fin de cuivre fondu, dans l'eau, est plus actif que le cuivre rouge en ruban. Naturellement, le cuivre pulvérulent qui provient de la réduction d'oxydes de cuivre par l'hydrogène à basse température, est préférable mais coûteux. Intermédiaire entre ce cuivre et le grenailé, le cuivre électrolytique en petits cristaux me paraît le plus intéressant par sa facilité d'attaque, par la simplicité de son obtention et par le prix de transformation bien inférieur aux deux autres. Pour le produire, j'électrolyse à froid une solution presque saturée en chlorure alcalin (chlorure de sodium de préférence) légèrement chlorhydrique, avec anode en cuivre brut ou en bronze. La densité anodique de courant peut atteindre sans inconvénient l'ampère au centimètre carré. Au départ, j'ajoute du chlorure cuivrique. Dans ces conditions, il n'y a aucun dégagement gazeux aux électrodes. Le chlorure cuivreux qui se forme et qui remplace intégralement le chlorure cuivrique, est solubilisé par la forte concentration en chlorures alcalins et par l'acide chlorhydrique. Donc, il ne se produit à l'anode aucun dépôt isolant. Comme l'anion chlore attaque le métal anodique, sans dégagement d'oxygène ou de chlore, il se fait intégralement des cations cuivreux qui se portent à la cathode où ils sont précipités sous forme de petits cristaux brillants et denses. 96.600 coulombs transportent 63,57 g de cuivre sous 0,2 à 0,3 volt, c'est-à-dire deux fois plus qu'avec le sulfate cuivrique pour une dépense énergétique deux à trois fois plus faible à poids égal de métal déposé. Cette méthode, supérieure à tous points de vue à celle des sels cuivriques, permet aussi de partir de bronzes, métaux peu attaquables à froid par le chlorure cuivrique. Les impuretés de valeur précipitent avec les boues et sont récupérables. En résumé, l'électrolyse aux chlorures dans l'obtention de cuivre actif surclasse celle aux sulfates, aux nitrates, aux nitrites, aux fluosilicates, aux acétates et celle du grenailage.

Cas de l'anhydride sulfureux. — Comme pour le cuivre rouge, l'anhydride sulfureux réduit le chlorure cuivrique en solution aqueuse :



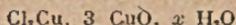
Pour un bon rendement, on a intérêt à faire barbotter le gaz sulfureux lentement, en très fines bulles. La présence de l'azote n'est pas nuisible. L'acidité sulfurique du milieu, tant qu'elle n'est pas excessive, ne décompose pas les deux chlorures, même à chaud. Elle favorise la solubilité du chlorure cuivreux, ce qui est plutôt avantageux. A température suffisante, une solution chlorhydrique de concentration optimale, distille.

Oxydation du chlorure cuivreux. — L'air et l'oxygène oxydent facilement le chlorure cuivreux en chlorure cuivrique et en hydrate cuivrique :

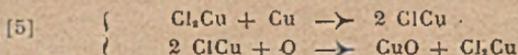


Cette oxydation est rapide au-dessus de 60°, surtout si le chlorure cuivreux est colloïdal et bien dispersé ou mieux solubilisé et si le gaz oxydant barbotte dans la solution doucement, sous forme de petites bulles. En réalité, suivant les concen-

trations, il précipite non pas de l'hydrate cuivrique mais les oxychlorures plus ou moins bien définis, des mélanges complexes d'où l'on peut isoler le composé :



Couple oxydoréducteur cuivrique-cuivreux. — En phase aqueuse, un réducteur (cuivre, anhydride sulfureux) ramène le chlorure cuivrique à l'état de chlorure cuivreux facilement oxydable par l'air. Donc, en présence simultanée du réducteur et de l'air, on a un véritable couple oxydoréducteur qui, dans certaines conditions opératoires, se comporte comme un catalyseur de catalyse homogène, c'est-à-dire sous sa forme la meilleure, puisque reproduit indéfiniment dans le même état physique. L'application de cette théorie se fait immédiatement dans le cas du cuivre. On a la série d'équations schématiques :



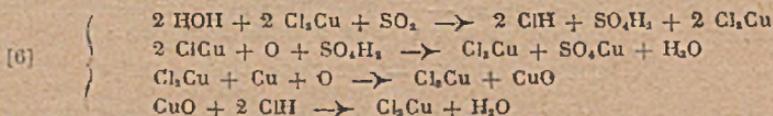
Le chlorure cuivrique est bien totalement et constamment régénéré. Il peut être considéré comme un véritable catalyseur d'oxydation. Grâce à lui, le métal cuivre très difficilement oxydable par l'air au-dessous de 120°, a été transformé en oxyde de cuivre. Pour que cette réaction soit rapide et pratique, il faut surtout solubiliser le chlorure cuivreux par élévation de température ou par addition de chlorures alcalins.

Obtention de sels cuivriques. — Si, dans le cas précédent, j'opère en milieu chlorhydrique ou acétique, la solubilisation du chlorure cuivreux est complète. D'autre part, l'hydrate cuivrique ne précipite plus sous une forme colloïdale complexe qui entraîne du catalyseur et gêne l'injection d'air. Les acides ajoutés ne détruisent aucun des deux sels du couple. En définitive, on obtient du chlorure cuivrique et de l'acétate cuivrique, presque à froid et rapidement, deux faits qui ne se produisent pratiquement pas ou trop lentement. Avec l'acide sulfurique, on atteint un sulfate cuivrique mais il convient d'opérer en milieu acide, d'acidité inférieure à la déci-normalité pour ne pas détruire, surtout à chaud, le catalyseur et pour précipiter ultérieurement le sulfate à cinq molécules d'eau bien pur (1) et (2). La méthode ne présente pas d'intérêt pour le nitrite et le nitrate. Dans tous les cas, il ne faut pas exagérer la concentration en chlorure, surtout si l'on veut obtenir en fin d'opération des cristaux purs et réduire les pertes de catalyseur. En général, j'utilise de 50 à 100 g de chlorure au litre.

Le sulfate cuivrique est le dérivé cuprique le plus employé actuellement en agriculture, surtout dans la préparation des bouillies pour la vigne, les fruitiers et les pommes de terre. D'après les expériences que j'ai pu réaliser jusqu'ici, il me paraît le plus pratique par son prix, la facilité de préparation des bouillies, leur commodité d'emploi et leur activité. En effet, elles sont *directement* les plus stables, les plus fertilisantes grâce à l'anion sulfurique, les plus mouillantes, les plus anticryptogamiques. On les active beaucoup par addition de sulfate d'ammonium (bouillie Bose) ou de polysulfures alcalins (bouillie Hugouneq-Laurens) ou des deux réactifs simultanément (Lautié).

Les chlorures, les nitrates, les oxychlorures et surtout les hydrates colloïdaux de cuivre ne conduisent pas à d'aussi bons résultats. Ceci est fort regrettable puisque leur prix est bien plus bas. En particulier, pour les hydrates, le pouvoir anticryptogamique est faible, le pouvoir mouillant très variable et en général insuffisant. Leur activité change avec le temps et se conserve mal. Par ce fait, les résultats pratiques sont incertains et plutôt mauvais. Cependant cette question mérite d'être étudiée plus à fond. Sans doute sera-t-elle résolue par addition d'un corps complémentaire, protecteur ou mouillant. J'expérimente actuellement en présence de sulfate d'ammonium. Les premiers résultats semblent encourageants. Pour le moment, le plus sage étant de se servir toujours du sulfate cuivrique, l'obtention de ce corps reste le problème primordial.

Plus haut, on a obtenu le sulfate cuivrique à partir de cuivre et d'acide sulfurique. Grâce au catalyseur qu'est le chlorure cuivreux, on peut se passer de cet acide et utiliser directement l'anhydride sulfureux. Il y a alors oxydation simultanée du cuivre et de l'anhydride sulfureux. La régénération intégrale du catalyseur s'explique par le schéma (5) et par le suivant :



Le rendement du procédé est tout entier dans la composition des gaz injectés et leur vitesse (1). Je réalise un mélange de 1 m³ d'anhydride pour 10 m³ d'air.

Le débit dépend de l'appareil et de la température. Pour 80 g de catalyseur au litre, le cuivre étant toujours en excès, je le règle de façon à ce que l'acidité du bain à 85°-90° ne dépasse pas la décimormalité. Dans de telles conditions opératoires, il ne se dégage pas d'acide chlorhydrique ni pratiquement pas de gaz sulfureux. Le pouvoir du catalyseur est alors assez puissant pour que l'on utilise directement les déchets de cuivre rouge et sa résistance à l'acidité sulfurique complète.

Obtention de sulfates alcalins. — De par l'équation (3), l'oxydation de l'anhydride sulfureux en présence du chlorure cuivrique libère les acides chlorhydrique et sulfurique. L'acidité sulfurique augmentant, on risque, surtout à chaud, la destruction des chlorures et, en définitive, l'arrêt de la fabrication de l'acide. Il n'en est pas de même en présence de certains halogénures solubles qui ne précipitent pas le cuivre par double décomposition (iodures). L'acide sulfurique libéré réagit au fur et à mesure de sa production pour donner des sulfates et des hydracides. Tant que la liqueur reste riche en chlorures, la seule possible est l'acidité chlorhydrique. Alors le chlorure cuivreux est solubilisé. L'addition d'air régénère intégralement le catalyseur. De sorte que dans une réaction bien conduite, tout se passe comme si on avait simplement produit de l'acide sulfurique à partir de deux gaz usuels et abondants : l'air et l'anhydride sulfureux. La catalyse se poursuit en phase homogène. En pratique, j'opère à chaud avec 50 à 100 g de catalyseur par litre de solution, et de telle façon que l'acide chlorhydrique distille. J'injecte un mélange de 1 m³ d'anhydride sulfureux pour 6 m³ d'air environ. Les calories nécessaires sont fournies par cette réaction exothermique et par les gaz introduits préalablement chauffés et qui doivent se dégager lentement en fines bulles à travers la solution qu'ils brassent. Le gaz qui s'échappe est exempt d'anhydride sulfureux si le débit est normal. La solution chlorhydrique condensée est à la concentration optimale. Comme on part d'une solution concentrée en chlorures, il précipite des sulfates, en général pratiquement purs, qui ne forment pas de sels doubles avec les sels de cuivre. Un simple lavage suffit à éliminer toutes traces de chlorures de cuivre. Les solutions employées sont, le plus souvent, des eaux-mères des marais salants, des mines de Stalfurt, etc... Ces chlorures, souvent impropres à l'industrie, en particulier des verres, se trouvent transformés commodément à l'état de sulfates très blancs directement utilisables.

Méthode électrique. — La production de sels métalliques peut souvent être basée sur une méthode électrique assez générale. Le métal à transformer en cations sert d'anode soluble et plonge dans une solution conductrice de nitrate de sodium, sel bon marché. La cathode en fer ou en charbon baigne dans une solution de soude. Un diaphragme peu résistant sépare les deux solutions. Au passage du courant, le métal anodique se dissout en sel nitrique. La solution anodique s'enrichit en nitrate métallique et s'appauvrit en nitrate alcalin. Le compartiment cathodique se concentre en soude. On peut récupérer l'hydrogène dégagé à la cathode.

La solution anodique, traitée au carbonate ou mieux au carbonate acide de sodium, régénère le nitrate alcalin. En fin d'opération, on a transformé du bicarbonate de soude, de peu de valeur en soude d'un prix beaucoup plus élevé. Sur le carbonate plus ou moins acide obtenu, on peut faire agir directement l'acide voulu. On obtient le sel correspondant. La méthode s'applique au cuivre, à l'argent, au zinc, au cadmium, au mercure, au plomb, au fer, au nickel et au cobalt. Avec le cuivre, on a du nitrate cuivrique en liqueur anodique et par précipitation, des carbonates cuivriques plus ou moins complexes, d'une certaine valeur en peinture. Par addition d'acide sulfurique, chlorhydrique ou acétique dilués, en brassant énergiquement, on engendre à froid les sels cuivriques correspondants hydratés dans un grand état de pureté. Avec le plomb et le zinc, on arrive en première phase à des carbonates parfois complexes qui sont des produits couvrants, d'un beau blanc pouvant rivaliser avec la céruse.

Dans ces électrolyses, on ne dépasse pas le dixième d'ampère par cm² à l'anode. Pour la cathode, en théorie, toute densité cathodique convient. Cependant on admettra comme maximum l'ampère au cm², si l'on ne veut pas détériorer la cathode au bout de quelques heures de service. Le diaphragme est nécessaire pour barrer le cation métallique et enrayer sa précipitation sur la cathode et surtout la formation d'hydrate grâce à la basicité du domaine cathodique. Cette dernière réaction secondaire ne serait pas toujours un défaut puisqu'on cherche en fait à obtenir ce corps ou son analogue le carbonate. Mais cet hydrate colloïdal peut colmater les électrodes, être partiellement réduit par l'hydrogène naissant cathodique ou former des complexes avec le nitrate alcalin. D'autre part, l'électrolyte est réduit par ce même hydrogène en ammoniac. Ce sont là les défauts du procédé Amigues (brevet n° 731347) que j'ai antérieurement signalés. Ils se retrouveraient intégralement avec les nitrites alcalins. Le diaphragme, au contraire, paralysant la diffusion basique vers l'anode et éloignant l'anion nitrique du domaine réducteur, conserve l'électrolyte. Par contre, sa résistance propre absorbe de l'énergie. La différence de potentiel dans toutes ces électrolyses est assez élevée et peut aller jusqu'à

4 volts. Le remplacement par des sulfates alcalins ne serait pas un avantage à cause de la résistance des bains. Cependant là, l'électrolyte servirait indéfiniment. La meilleure méthode est celle aux chlorures alcalins avec ou sans diaphragme que j'ai proposée (1 et 2). En effet : 1° La résistance des bains est toujours faible; 2° pour des densités de courant anodiques inférieures à l'ampère par cm^2 , l'anion chlore dissout l'anode sans perte par dégagement gazeux auxiliaire de chlore ou d'oxygène; 3° l'électrolyte bon marché est régénéré en très grande partie, malgré des réactions du type de Scheele, ou tout au moins bien mieux que pour les sulfates, nitrates et nitrites; 4° la différence de potentiel aux bornes est toujours plus basse que dans les cas équivalents ci-dessus. Elle peut descendre à 2,3 volts sans difficultés opératoires.

Comme la réaction anodique donne surtout des anions cuivreux, on dissout deux fois plus de cuivre par coulomb que dans les méthodes précédentes. Elles consomment au moins quatre fois plus d'énergie électrique que celle dernière dont on voit les avantages multiples. Par contre, elle ne peut s'appliquer au plomb, sauf vers 90°, à cause de la faible solubilité du chlorure diploombique. On l'utilisera avec succès pour le zinc, le cadmium, le nickel et le cobalt. Pour le cuivre, deux cas se posent suivant qu'on opère avec ou sans diaphragme. Dans ce dernier cas, on obtient presque quantitativement un hydrate cuivreux colloïdal, assez difficile à filtrer, à moins qu'on le laisse vieillir ou qu'on fasse passer un courant de gaz carbonique. Cet hydrate lavé abondamment pour éliminer le sel alcalin, oxydé à l'air chaud (brevet Cloppet) conduit à l'oxyde cuivrique facilement soluble dans les acides usuels (sulfurique, nitrique, chlorhydrique, acétique, arsénieux, etc...). Dans la production du chlorure cuivrique, cette oxydation après lavage n'est pas nécessaire. On met tout simplement l'hydrate cuivreux dans une solution chlorhydrique et on injecte de l'air. La transformation en chlorure cuivrique s'effectue rapidement. On ne peut pas agir de même avec les acides sulfurique et acétique, car les deux sels cuivreux correspondants ne sont pas stables dans l'eau. Par contre l'anhydride sulfureux conduirait au sulfite cuivreux très stable, presque insoluble dans l'eau, mais facile à oxyder en sulfate cuivrique. *Ce mode opératoire important fait l'objet d'un autre mémoire.*

Dans le cas des nitrates, en remplaçant la précipitation aux carbonates alcalins par celle aux arsénites ou aux arséniates alcalins, on produit les dérivés cuivreux ou plombiques correspondants. Ici, on arrive aux arsénites et aux arséniates cuivreux très importants pour l'agriculture, la céramique et la peinture.

Méthode du diaphragme. — Pour permettre la solubilisation du chlorure cuivreux, on maintient le bain anodique très concentré en chlorure alcalin (200 g au litre), Remplacé par le cation cuivreux, l'alcalin émigre à travers le diaphragme, dans le compartiment catodique qui s'enrichit de soude. Comme dans les cas précédents, on peut capter l'hydrogène pour les usages habituels ou le brûler, grâce à une cathode spéciale à air ou à oxygène, ce qui abaisse considérablement la différence de potentiel aux bornes. La liqueur anodique presque saturée en chlorure cuivreux perdrait, par addition d'eau, la plus grande partie de ce sel insoluble qui, traité par la chaux, par les carbonates ou carbonates acides alcalins, libérerait l'hydrate cuivreux. Il me paraît préférable d'agir directement sur la solution anodique avec ces réactifs et suivre ensuite sur l'hydrate cuivreux les réactions déjà décrites. La méthode au diaphragme, plus coûteuse en énergie électrique que la précédente, reste cependant nettement supérieure à celle au nitrate ou au nitrite ou au sulfate. La dépense électrique est environ deux fois moindre.

Conclusions. — J'ai montré le rôle catalytique du couple oxydo-réducteur : dans l'oxydation par l'air à basse température, du cuivre et de l'anhydride sulfureux. Cette catalyse en phase homogène permet d'obtenir facilement divers sulfates cristallisés et, en particulier, le sulfate cuivrique. Ce dernier composé demeure le seul utilisable en agriculture par son prix, sa commodité et son pouvoir anticryptogamique constant. Aussi doit-on rechercher à l'obtenir au meilleur compte, en partant de matières premières courantes et cela de préférence aux chlorures, aux oxychlorures et surtout aux hydrates cuivreux ou cuivreux trop inconstants et peu conservables. Ces matières premières bon marché sont en France, les déchets de cuivre et l'anhydride sulfureux. C'est pourquoi les méthodes proposées pourraient rendre quelques services. La méthode chimique paraît s'adresser surtout aux cuivres grenillés ou traités électrolytiquement, tandis que la méthode électrique convient plutôt aux bronzes.

(1) R. LAUTIÉ, *Bull. Soc. Chim.*, 1939, 6, 1243. — (2) R. LAUTIÉ et S. LAUTIÉ, *Bull. Soc. Chim.*, 1940, 7, 717.

N° 26. — Comportement du protactinium et de ses entraîneurs : tantale, zirconium et titane vis-à-vis des carbonates alcalins. Application à la séparation du protactinium d'avec ces éléments; par M. BACHELET et G. BOUSSIÈRES (27.7.43).

Les auteurs ont vérifié que les sels de protactinium sont insolubilisés par fusion aux carbonates alcalins. Ils ont observé qu'en solution aqueuse les sels de protactinium sont aussi insolubles en présence de carbonates alcalins ou de carbonate d'ammonium, avec ou sans eau oxygénée. Ils ont, de plus, précisé le comportement des sels de tantale, titane, zirconium, au cours de ces réactions et ont déduit un procédé de séparation du protactinium d'avec ses entraîneurs.

Le protactinium est un radioélément qui existe dans les minerais d'urane en quantité comparable à celle du radium. Découvert en 1918 par O. Hahn et L. Meitner (1) d'une part, Soddy et Cranston (2) d'autre part, cet élément a été préparé en quantité pondérable par A. von Grosse (3) en 1927 et par Grane et Kading en 1934 (4).

Dans différentes publications, A. von Grosse a signalé plusieurs propriétés chimiques du protactinium, en particulier comme l'avait prévu Mendéléeff, que l'oxyde de protactinium est neutre alors que son homologue inférieur, l'oxyde de tantale, a un caractère légèrement acide.

C'est ainsi que A. von Grosse a montré que l'oxyde de protactinium reste insoluble par une fusion aux carbonates alcalins. Toutefois, le comportement des sels de protactinium vis-à-vis des solutions de carbonates alcalins n'avait pas été précisé et tel a été le but principal de ce travail. Nous avons aussi recherché de nouvelles méthodes de séparation du protactinium d'avec ses entraîneurs : tantale, zirconium et titane.

Nous avons effectué ces recherches sur quelques milligrammes de protactinium ne contenant environ que 30 0/0 d'impuretés inactives. Bien qu'opérant sur des quantités pondérables, la proportion de protactinium maintenu en solution dans les différents réactifs étudiés était si faible, que nous avons dû doser le protactinium par la mesure de son activité α .

Lorsque cela était nécessaire, nous avons précisé par quelques recherches expérimentales le comportement des éléments Ta, Zr, Ti, vis-à-vis des carbonates alcalins.

Action des carbonates alcalins fondus. — Le carbonate de potassium donne, par fusion avec Ta_2O_5 , un hexatantalate de potassium qui est soluble dans l'eau tiède (60° à 80°). Toutefois, la solution de tantalate se trouble après une longue ébullition, mais une grande partie du tantale reste en solution. Si on évite l'ébullition, on peut ainsi solubiliser pratiquement tout le tantale. Nous opérons par fusion de dix parties de CO_2K_2 pour une partie de Ta_2O_5 et nous reprenons par cent parties d'eau à 60°-80°, ensuite nous lavons l'insoluble avec une solution à 5 0/0 de CO_2K_2 , puis à l'eau.

Le carbonate de sodium donne également par fusion avec Ta_2O_5 , un tantalate de sodium qui est moins soluble que le tantalate de potassium, notamment dans les lessives alcalines.

Le carbonate de potassium donne par fusion avec TiO_2 , un titanate de potassium très peu soluble dans l'eau. Par fusion de 142 mg de TiO_2 , avec 1,4 g de CO_2K_2 , et reprise par 50 cm³ d'eau on solubilise 6 mg de TiO_2 .

Le carbonate de potassium donne par fusion avec ZrO_2 , un produit qui est insoluble lorsqu'on reprend la masse fondue par l'eau.

A. von Grosse (5) a signalé que par fusion au carbonate de potassium et reprise par l'eau, le protactinium reste insoluble. Nous avons vérifié cette propriété et nous avons appliqué la méthode de fusion au CO_2K_2 pour faire la séparation Ta_2O_5 , SiO_2 , PO_4H_3 , d'avec Pa_2O_5 , ZrO_2 , TiO_2 .

Nous avons observé que lorsque les éléments à séparer sont en quantités comparables, il y a seulement 2 à 3 0/0 du protactinium qui passe en solution avec pratiquement la totalité du tantale. Toutefois, lorsque le produit contient du fer, il peut se former des produits colloïdaux qui entraînent une partie du protactinium en solution. Pour remettre en solution l'insoluble (Zr, Ti ou Pa), il est nécessaire de faire une fusion au bisulfate de sodium ou un chauffage prolongé au bain-marie avec un mélange SO_3H_2 , FH ou à fumées blanches avec SO_3H_2 (5). Lorsqu'on emploie la méthode de fusion au bisulfate et que le produit contient du zirconium, il est nécessaire d'employer le bisulfate de sodium, car le zirconium donne avec le sulfate de potassium des sulfates doubles peu solubles.

Action des carbonates alcalins en solution. — Un gel d'acide tantalique fraîchement précipité est soluble dans les solutions de carbonate de sodium ou de potassium.

V. Auger (6) a étudié la solubilité du titane dans les solutions de carbonates alcalins. Il a trouvé une solubilité de 2 mg de TiO_2 pour 100 cm³ de solution à

30 0/0 de CO_2K_2 , et une solubilité de 30 mg de TiO_2 pour 100 cm^3 de solution saturée de CO_2K_2 . Le titane est insoluble dans les solutions saturées de carbonate de soude. En présence d'un excès d'eau oxygénée, le précipité se redissout.

Les sels de zirconium sont solubles dans les solutions de carbonate de sodium ou de potassium. Lorsqu'on ajoute une solution de chlorure de zirconyle à une solution de carbonate de soude, on obtient un précipité qui se redissout facilement par agitation jusqu'à ce que l'on ait atteint une certaine quantité de sel de zirconium. Si on redissout du CO_2Na_2 , on peut recommencer à ajouter des sels de zirconium sans obtenir de précipité permanent. Certains auteurs (7) ont pu dissoudre 143 g de ZrO_2 dans un litre de CO_2Na_2 concentré.

Nous avons remarqué que, pour un poids donné de carbonate de sodium, la quantité de sel de zirconium solubilisé sous forme de complexe augmente avec la concentration du carbonate de sodium.

Nous avons vérifié, comme MM. Bardet et Toussaint (8) l'avaient signalé, que le phosphate de zirconium, fraîchement précipité, est soluble dans les solutions concentrées de CO_2Na_2 . Nous avons pu dissoudre ainsi dans un litre de solution saturée de CO_2Na_2 , du phosphate de zirconium correspondant à 25 g de ZrO_2 . Il se forme un complexe carbonique soluble qui se détruit d'ailleurs si l'on ajoute une quantité de lessive de soude à 36° B., correspondant au 1/10 du volume total. La totalité du zirconium précipite sous forme d'hydroxyde. C'est là une méthode pratique pour transformer le phosphate de zirconium en hydroxyde qui est facilement soluble dans les acides.

L'addition d'eau oxygénée à une solution de sels de zirconium dans le carbonate de sodium amène la précipitation partielle de peroxyde de zirconium dans des proportions semblables à celles qui seront indiquées pour le carbonate d'ammonium.

Nous avons observé que dans une solution sulfurique contenant 4 mg de Pa_2O_5 , neutralisée à début de précipitation et versée dans 25 cm^3 de CO_2Na_2 à 40 g/l, le protactinium est presque entièrement précipité. C'est ainsi que le filtrat contenait 2 mg d'impuretés inactives et seulement 1 0/0 du protactinium mis en œuvre.

Lorsque la précipitation est faite en présence d'eau oxygénée, nous avons vérifié que le protactinium était également insoluble.

Action du carbonate d'ammonium. — Weiss et Landecker (9) ont signalé que l'acide tantalique est complètement insoluble dans le carbonate d'ammonium. Mais nous avons observé que le précipité se redissout si l'on ajoute un excès d'eau oxygénée.

Une solution de sulfate de titane, versée dans un litre de solution saturée de carbonate d'ammonium, ne commence à précipiter que lorsqu'on a ajouté du sulfate de titane correspondant à 5 g de TiO_2 . Toutefois, les solutions obtenues ne sont pas stables et donnent déjà un précipité notable après 2 heures d'évolution; ensuite la précipitation devient totale. En présence d'un excès d'eau oxygénée, le précipité se redissout.

Une solution de chlorure ou de sulfate de zirconyle versée dans un litre de solution saturée de carbonate d'ammonium donne un précipité qui se redissout facilement par agitation. Cette solution ne précipite pas par addition d'un excès d'ammoniaque.

Nous avons réussi à ajouter sans précipitation à 1 l de solution saturée de carbonate d'ammonium une quantité de chlorure de zirconyle correspondant à 40 g de ZrO_2 . Si l'on continue à ajouter du chlorure de zirconyle, il y a formation d'un précipité qui se redissout par agitation si l'on ajoute du carbonate d'ammonium solide. Ainsi la solubilité des sels de zirconium est fonction de la quantité de carbonate d'ammonium présent en solution.

Toutefois, nous avons aussi observé que pour un poids donné de carbonate d'ammonium en solution, la quantité de sels de zirconium solubilisé sous forme de complexe augmente avec la concentration du carbonate d'ammonium.

L'addition d'eau oxygénée à une solution de sels de zirconium dans le carbonate d'ammonium amène la précipitation partielle de peroxyde de zirconium. Un gros excès d'eau oxygénée (15 fois la quantité théorique) rend la précipitation presque complète.

D'une solution sulfurique contenant 4 mg de Pa_2O_5 , neutralisée à début de précipitation, versée dans 25 cm^3 de solution de carbonate d'ammonium à 40 g/l, le protactinium est entièrement précipité. Le filtrat qui ne contenait plus de matières pondérables avait une activité correspondant à 3 0/00 du protactinium mis en œuvre.

Applications à la séparation du protactinium d'avec ses entraîneurs, tantale, titane, zirconium. — 1° Le tantale est le seul élément qui passe en solution au cours de la reprise par l'eau de la fusion au CO_2K_2 . Ainsi, lorsque le tantale et le protactinium ou le mélange Pa, Zr, Ti se trouvent en quantité comparable, la fusion au carbonate de potassium sera une bonne méthode de séparation du tantale;

2° L'action des solutions de carbonates alcalins ou du carbonate d'ammonium

permet une séparation du zirconium qui passe en solution. Nous avons observé que cette opération devait être répétée pour que la séparation soit complète;

3° Pour séparer le titane, nous utilisons la méthode indiquée par A. von Grosse : précipitation de phosphate de protactinium ou de zirconium protactinifère en présence d'eau oxygénée. Dans un prochain travail, nous préciserons les conditions d'applications de cette méthode.

Un traitement d'extraction du protactinium à partir de 3 tonnes de minerai d'urane avait été réalisé à Oolen, sous la haute direction de M^{me} Pierre Curie et sur les indications de notre regretté camarade F. Reymond, dans les Usines de la Société Minière du Haut-Katanga, à qui nous adressons nos plus sincères remerciements.

Les produits ainsi obtenus avaient été traités par l'un d'entre nous aux Ateliers de l'Annexe d'Arcueil, de l'Institut du Radium et enrichis jusqu'à une teneur en protactinium de 1 0/00. L'application à ces derniers produits, des trois modes de séparation indiqués ci-dessus, nous a permis d'obtenir quelques milligrammes de protactinium ne contenant plus environ que 30 0/0 d'impuretés inactives.

Conclusions.

Par suite du caractère acide de l'oxyde de tantale Ta₂O₅, il se forme des tantalates solubles, mais en milieu très alcalin seulement. Le tantale en solution chlorhydrique ou sulfurique est précipité complètement par le carbonate d'ammonium. L'eau oxygénée empêche la précipitation.

L'oxyde de titane TiO₂ a un caractère légèrement amphotère et nous avons observé qu'il ne se formait pas de complexe carbonique stable. Toutefois, la présence d'eau oxygénée empêche la précipitation du titane par les carbonates.

Le zirconium, que l'on peut insolubiliser par une fusion au CO₂K₂, a une tendance marquée à donner des complexes carboniques stables, même en présence d'un excès d'ammoniaque. Par contre, l'addition d'eau oxygénée en milieu de carbonates alcalins ou de carbonate d'ammonium, provoque la précipitation de peroxyde de zirconium.

Nous avons observé que le protactinium est insoluble en milieu de carbonates alcalins, par voie sèche ou par voie humide, ainsi que dans des solutions de carbonate d'ammonium que l'on opère en présence d'eau oxygénée ou non.

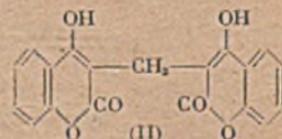
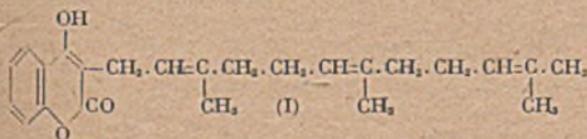
Donc, contrairement au zirconium, il ne donne pas de complexe carbonique et son insolubilité par fusion au CO₂K₂ fait ressortir son caractère neutre par rapport au tantale.

Nous remercions M. A. Debierne et M^{me} Joliot-Curie qui ont bien voulu, par leurs conseils, nous guider dans ces recherches.

(1) HAHN et L. MEITNER, *Phys. Z.*, 1918, 19, 208. — (2) SODDY et GRANSTON, *Proc. Roy. Soc.*, 1918, A 94, 384. — (3) A. VON GROSSE, *Naturw.* 1927, 15, 766. — (4) GRANE et KADING, *Nature*, 1934, 22, 24. — (5) GROSSE, *Wien Ber.*, 1925 p. 233-245. — (6) V. AUGER, *C. R.*, 1923, 177, 1302. — (7) MARQUIS et G. URBAIN, *U. R.*, 1925, 180, 1377. — (8) BARDET et TOUSSAINT, *C. R.*, 1925, 180, 1936. — (9) WEISS et LANDECKER, *Zeit. Anorg. Chem.*, 1909, t. 64.

N° 27. — Nouvelle méthode générale de synthèse des hydroxy-4-coumarines substituées en 3; par M^{lle} Gen. URBAIN et Ch. MENTZER (1.6.43).

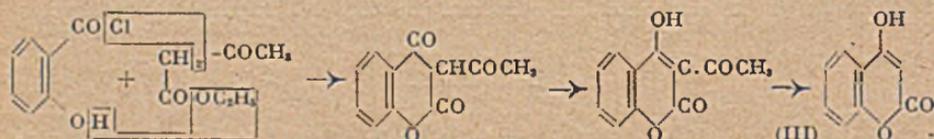
La chimie des hydroxy-4-coumarines s'est tout d'abord développée sur le terrain purement synthétique. Les travaux analytiques qui ont abouti à la découverte de dérivés naturels de ce groupe de substances ont commencé seulement en 1936, date à laquelle Spaeth (1) a pu montrer que l'ammorésinol est une hydroxy-4-coumarine substituée en 3 dont la constitution répond à la formule (I):



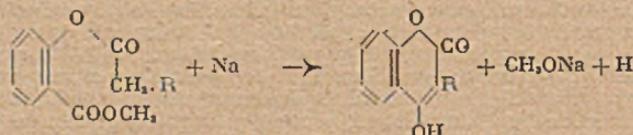
Stahmann, Huebner et Link (2) ont tout récemment décelé dans le mélilot gâté un autre dérivé également 3-substitué de la même classe, la méthylène-3-bis dihydroxy-4.4'-coumarine (II); ce corps qui présente une activité anti-vitaminique K (3),

avait été obtenu par synthèse (Anschütz, 1903 (4) bien avant sa découverte dans la nature. En cela, l'histoire de l'anti-vitamine K ressemble à celle de la vitamine H' (acide para-aminobenzoïque) qui n'a été également isolée (Kuhn et Schwarz, 1941) (10) que de nombreuses années après sa première synthèse. Il faut noter également que l'ammorésinol et l'anti-vitamine K sont tous les deux substitués en position 3. Ce fait nous a frappés d'autant plus qu'un autre dérivé 3 substitué, la méthyl-3-hydroxy-4-coumarine a manifesté une activité vitaminique K non négligeable (3). Aussi nous a-t-il semblé intéressant d'étudier d'une façon systématique les relations entre la constitution chimique et l'activité physiologique pour ce groupe de coumarines. A cette occasion nous avons trouvé une réaction nouvelle dont l'étude va nous permettre l'obtention de corps jusqu'ici inaccessibles. Avant de décrire cette réaction, résumons rapidement les méthodes de synthèse classiques de tels corps.

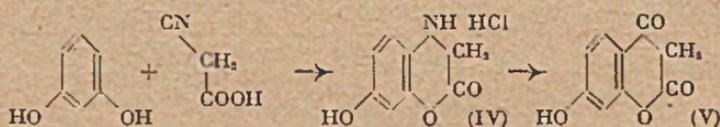
La première en date est la méthode d'Anschütz (4) consistant à traiter le chlorure de l'acide salicylique par l'ester acétylacétique :



Vient ensuite la méthode de Pauly et Lockemann (5) : l'acétylsalicylate de méthyle est cyclisé au moyen de sodium à 180°. Ch. Mentzer et P. Meunier viennent de généraliser ce procédé à une série de dérivés nouveaux : (6)

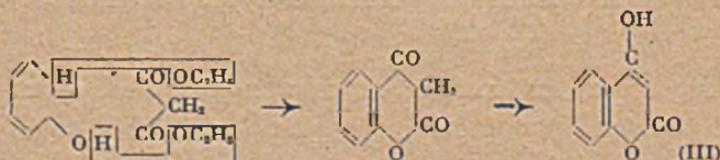


Enfin, il convient de signaler une dernière méthode (Sonn, 1917) (7), malheureusement tombée dans l'oubli, mais intéressante à cause de sa simplicité et des analogies qu'elle présente avec la synthèse des cétones de Hoesch (8), dont elle n'est en somme qu'un cas particulier. Elle consiste à faire réagir du cyanacétate d'éthyle sur un phénol en présence de chlorure de zinc et d'acide chlorhydrique sec ; il se forme tout d'abord l'iminochlorure (IV) qu'une hydrolyse sulfurique transforme en la coumarine cherchée. Sonn considère les produits obtenus (formule V) comme des dérivés dicétoniques, mais il est fort probable qu'ils existent sous forme énolique pour des raisons que nous avons développées dans une précédente communication (6).



La méthode de Sonn est avantageuse car les matières premières mises en œuvre sont des phénols simples, alors que dans les procédés précédents il faut partir des acides phénoliques plus difficiles à obtenir ; mais elle ne marche qu'avec les polyphénols ; elle ne permet donc pas de synthétiser des hydroxy-4-coumarines non hydroxylées sur le noyau aromatique.

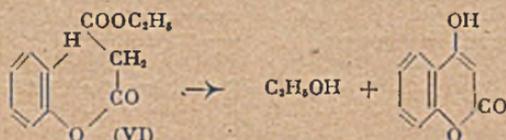
Pour accéder à de tels dérivés nous nous sommes demandés s'il ne suffisait pas tout simplement de chauffer un phénol avec du malonate d'éthyle ; l'hydrogène en ortho par rapport à la fonction OH phénolique étant un peu mobile, on pouvait s'attendre à la réaction suivante :



Malheureusement, quel que soit la température, la durée de chauffage et les proportions respectives de phénol et de malonate mises en jeu, nous n'avons jamais pu déceler la moindre trace d'acide benzotétronique (III). Par contre, il

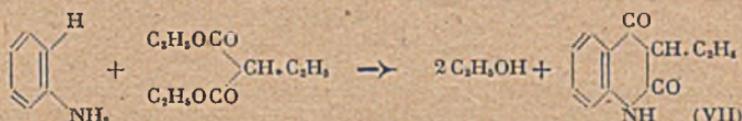
s'est toujours formé une proportion importante d'un liquide qui est probablement du malonate doublé de phényle et d'éthyle (E15 = 155°) comme l'indique la valeur de son indice de saponification et des traces d'un solide qui a pu être identifié avec le malonate de diphenyle (F. 49°).

Traité dans les mêmes conditions, le méta-crésol nous a fourni un liquide (E15 = 170°) que nous supposons être du malonate de *m*-crésyle et d'éthyle, et du malonate de di-*m*-crésyle (F. 69°). Après cet échec nous avons essayé vainement de cycliser le malonate de phényle et d'éthyle (VI) par un mélange anhydride acétique + acide chlorhydrique sec, conformément à la réaction suivante :



Par contre, si au lieu de chauffer le phénol avec du malonate d'éthyle non substitué, on le condense avec un malonate substitué, l'hydroxy-4-coumarine se forme parfaitement bien, et cela avec un rendement d'autant plus grand que le poids moléculaire du substituant est plus élevé.

Notons que Baumgarten(9) a signalé à l'occasion de la synthèse de certains dérivés de la quinoléine une réaction d'un type voisin; en effet, cet auteur a obtenu la dioxy-2.4, éthyl-3-quinoléine (VII) en condensant l'aniline et l'éthyl malonate d'éthyle, alors qu'il n'a pu préparer la 2.4-dioxyquinoléine non substituée en 3 par cette méthode :



Nous sommes sur le point de vérifier dans quelle mesure une pareille constation peut s'appliquer à d'autres exemples choisis dans le groupe des coumarines.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Malonate de di-phényle. — Une molécule de malonate d'éthyle et deux molécules de phénol sont chauffées au reflux pendant 48 heures à 200°-250°. Le produit obtenu est rectifié sous vide.

Le résidu de la distillation du produit précédent soumis à une sublimation sous vide nous a donné une petite quantité de cristaux qui, après plusieurs recristallisations, fondent à 49°.

Malonate de di-crésyle (méta). — Se forme dans les mêmes conditions que le malonate de di-phényle, mais en partant de deux molécules de *m*-crésol et d'une molécule de malonate d'éthyle; F° = 69°.

Méthyl-3-hydroxy-4-coumarine. — En utilisant la technique suivie pour la préparation du malonate de phényle et d'éthyle, c'est-à-dire en chauffant un mélange d'une molécule de méthyle malonate d'éthyle et d'une molécule de phénol au reflux à 200°-240° au bain métallique pendant 48 heures, on obtient, après élimination des têtes, un résidu à partir duquel il est possible d'obtenir par sublimation sous un vide de 5 mm, des cristaux qui par le P. F. (230°) et le point de fusion mélangé ont pu être identifiés avec la méthyl-3-hydroxy-4-coumarine, préparée à l'aide de la méthode de Pauly et Lockemann. En utilisant des techniques analogues nous avons de même obtenu :

La *n*-propyl-3-hydroxy-4-coumarine (F = 139°) en partant de phénol et du propylmalonate d'éthyle (rendement 15 0/0);

la phényl-3-hydroxy-4-coumarine (F = 240°) avec un mélange de phénol et de phénylmalonate d'éthyle (rendement 20 0/0)

et la phényl-3-hydroxy-4-méthoxy-7-coumarine (C₁₅H₁₂O₄) en partant d'un mélange d'ester monométhylé de la résorcine et de phénylmalonate d'éthyle. Cristaux blancs (F = 202°).

Analyse :

C calculé 71,64	C trouvé 71,32
H calculé 4,47	H trouvé 4,15

Nous remercions M. P. Meunier qui a bien voulu examiner les substances précédentes (sauf la dernière) du point de vue spectral. Les spectres dans l'U. V. obtenus sont d'ailleurs identiques à ceux que nous ont donné les mêmes corps préparés par la méthode de Pauly et Lockemann et publiés dans notre dernière communication.

(1) SPAETH, SIMON et LINTNER, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1936, 69, 1656. — (2) STAHMANN, HUEBNER et LINK, *Journ. of Biol. Chem.*, 1941, 138, 513. — (3) MEUNIER et MENTZER, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1943, 25, 80 à 86. — (4) ANSCHUTZ, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1903, 36, 465. — (5) PAULY et LOCKEMANN, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1915, 48, 31. — (6) MENTZER et MEUNIER, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1942, sous presse. — (7) SONN, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1917, 50, 1299. — (8) HOESCH, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1915, 48, 1122. — (9) BAUMGARTEN et KARGEL, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1927, 60, 832. — (10) KUHN et SCHWARZ, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1941, 74, 1617.

Laboratoire de Recherches des Établissements Roussel.

N° 28. — Les acides gras di- et triéthyléniques en C_{20} dans l'huile de poissons du Cambodge; par Pierre BAUDART (4.8.43).

I. — Une fraction contenant presque uniquement les acides étudiés a été isolée après une série de fractionnements par distillation et précipitation de savons insolubles.

II. — Par bromuration, une faible quantité d'hexabromures fondant vers 140° (légèrement solubles dans l'éther sulfurique, insolubles dans l'éther de pétrole) a été mise en évidence. L'acide eicosadiénoïque ne donne aucun bromure cristallisé.

III. — Les tétra- et hexabromures liquides ont été fractionnés et débromés. L'ozonolyse a montré que ces acides répondaient aux formules :

Δ 11 : 12, 14 : 15 eicosadiénoïque.

Δ 8 : 9, 11 : 12, 14 : 15 eicosatriénoïque.

Dans un précédent travail (1,2) sur les acides gras fortement insaturés de l'huile de foie de requin de la Méditerranée (*Carcharodon Carcharias*), nous avons isolé des acides en C 20 et C 22 à deux ou trois doubles liaisons. Nous avons constaté que ces acides ne semblaient pas donner de bromures cristallisés, comme leurs homologues en C 18. Nous avons repris l'étude des acides en C 20 sur une matière première plus riche en ces acides; nous occupant systématiquement des produits de bromuration. Le plan de l'étude est le suivant : isolement d'une fraction comprenant presque uniquement un mélange des deux acides étudiés, par les méthodes déjà utilisées. Bromuration à très basse température. Étude de tous les bromures obtenus. Débromuration de certaines fractions et étude de la constitution des acides par ozonolyse. Nous avons ainsi constaté que l'acide eicosatriénoïque donnait une petite quantité de bromures insolubles dans l'éther et fondant vers 140°, une quantité encore plus faible soluble dans l'éther et insoluble dans l'éther de pétrole (F. 140°). Ce dernier, identique au précédent, provient sans doute de la partie restée soluble dans l'éther sulfurique. Enfin, une grande quantité de bromure huileux fournissant par débromuration un acide Δ 8 : 9, 11 : 12, 14 : 15 eicosatriénoïque. L'acide eicosadiénoïque ne donne aucun bromure cristallisé et répond à la formule Δ 11 : 12, 14 : 15 eicosadiénoïque. Ces résultats sont en plein accord avec ceux trouvés pour l'huile de foie de *Carcharodon Carcharias*.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

L'huile étudiée avait les caractéristiques chimiques suivantes : indice de saponification : 199,5; indice d'iode : 91; bromures insolubles dans l'éther, 9,5 0/0 contenant 68,1 0/0 de Br.

Les acides obtenus à partir de 4 kg d'huile ont été débarrassés de la majeure partie des acides saturés par cristallisation dans le méthanol à 85 0/0 froid. Les acides fluides, transformés en esters méthyliques ont été distillés et la fraction bouillante de 195° à 205° sous 0,8 mm recueillie (52 g). Ces esters ont été soumis à une suite de fractionnements : précipitations de savons de Pb dans l'alcool, ou de savons de Na dans l'acétone et rectifications sous pression réduite, suivant une technique analogue à celle déjà utilisée (1,2). La fraction finale (19 g d'esters méthyliques) avait : indice de saponification 175,2, indice d'iode 198 (calculé, pour $C_{20}H_{34}O_2$, 1 S = 173,9, 1 J = 157,7; pour $C_{20}H_{32}O_2$, 1 S = 175,0, 1 J = 238). Une portion hydrogénée totalement sur Ni Raney et saponifiée a donné de l'acide *n*-eicosanoïque (F. 75°-76°) indiquant que la fraction est constituée par des acides en C_{20} à chaîne normale.

Les acides libérés (16 g) ont été dissous dans 300 cm³ d'éther sulfurique, puis, la solution agitée mécaniquement et maintenue à - 10°, - 15°, traitée par un

mélange à volumes égaux de brome et d'acide acétique glacial jusqu'à saturation en brome (5 heures environ). Après repos de 5 heures à -5° , 0° , la solution a été filtrée et les bromures précipités [A] lavés à l'éther froid. La solution et l'éther de lavage ont été débarrassés du brome en excès par SO_2Na_2 et l'éther chassé dans le vide. Le résidu dissout dans 200 cm³ d'éther de pétrole (Eb : 40° - 60°) et maintenu 4 heures à -10° a abandonné un mélange de liquide brun visqueux et de solide cristallin [B]. Enfin, la solution débarrassée du solvant a laissé un produit huileux [C]. Voici, une fois pour toutes, les teneurs théoriques en brome des bromures en C₃₀ :

Acide	Bromure	Br 0/0
C ₂₀ H ₃₂ O ₂ (=) ₁	C ₂₀ H ₃₂ O ₂ Br ₂	34,0
C ₂₀ H ₃₀ O ₂ (=) ₂	C ₂₀ H ₃₀ O ₂ Br ₄	50,9
C ₃₀ H ₃₄ O ₂ (=) ₃	C ₂₀ H ₃₄ O ₂ Br ₆	61,0
C ₂₀ H ₃₂ O ₂ (=) ₄	C ₂₀ H ₃₂ O ₂ Br ₈	67,8

Bromures (A). — 3,9 g à 66,1 0/0 de Br. Il s'agit d'un mélange d'hexa- et d'octobromures. Ils ont été traités par 100 cm³ d'acétate d'éthyle bouillant; après refroidissement et filtration, l'acétate d'éthyle a été chassé de la solution, abandonnant un résidu qui a été traité à nouveau par de l'acétate d'éthyle. L'opération a été répétée cinq fois, en diminuant chaque fois la quantité de solvant. Le résidu final (0,4 g, Br 0/0 : 62,1) fondait vers 140° , contenait de l'hexabromure souillé d'un peu d'octobromure.

Bromures (B). — 3,3 g. Le mélange a été dissout dans un peu d'éther et refroidi à -10° . Par filtration et lavage rapide, les bromures visqueux et cristallisés ont été séparés. Bromures visqueux : Br 0/0 55,2; débromés par Zn et l'éthanol chlorhydrique, ils donnaient un produit partiellement insoluble dans l'éther de pétrole; ils proviendraient donc d'acides en partie oxydés, saturés par le brome. Bromures cristallisés : après deux cristallisations dans l'éther de pétrole; 0,2 g, F. 140° , Br. 0/0 61,7; ils paraissent identiques à ceux extraits de [A].

Bromures (C). — 28 g Br 0/0 53,8. Ils ont été soumis à toute une série de fractionnements basés sur la propriété qu'ont les bromures liquides, d'être d'autant moins solubles dans l'alcool dilué qu'ils sont plus riches en brome. La technique est la suivante : le bromure est dissout dans l'alcool à 95° et on ajoute de l'eau goutte à goutte jusqu'à ce qu'une couche insoluble se sépare; on recommence avec la solution alcoolique restante, ou avec le bromure déposé, après l'avoir redissout dans de l'alcool. Les opérations sont poursuivies méthodiquement jusqu'à ce que deux fractions successives aient des teneurs en brome sensiblement égales. Ainsi, après une quinzaine de fractionnements, on été obtenus : [C₁], 8 g, Br. 0/0 50,3 et [C₂], 9,5 g Br 0/0 60,5. Chacune de ces fractions, débromée par Zn et l'éthanol chlorhydrique a donné des esters (4 g avec C₁ et 3,5 g avec C₂) qui ont été ozonisés (1,2). Dans le premier cas, les produits principaux mis en évidence ont été : acides carbonique, acétique, caproïque, undécane dicarboxylique et acétaldéhyde; dans le deuxième cas : acides carbonique, acétique, caproïque, subérique et acétaldéhyde. Ce qui permet de donner les formules : Δ 11 : 12, 14 : 15 eicosadiénoïque et Δ 8 : 9, 11 : 12, 14 : 15 eicosatriénoïque.

(1) P. BAUDART, *Bull. Soc. Chim.*, 1942, 9, 922. — (2) P. BAUDART, *Bull. Soc. Chim.* 1943, 10, 440, 443.

(Institut technique supérieur
de la Chambre de commerce de Marseille.
École de Chimie.)

N^o 29. — Sur le mécanisme de la réaction d'oxydation superficielle du fer; par M^{me} A. MICHEL, MM. J. BÉNARD et G. CHAUDRON (28.5.43).

Le fer chauffé en atmosphère oxydante se recouvre à la surface d'une couche d'oxyde dont l'épaisseur croît en fonction du temps jusqu'à disparition du métal. La loi d'oxydation isotherme a été étudiée par différents auteurs qui ont tenté d'en donner une expression analytique pour remonter ensuite au mécanisme de formation de la couche oxydée (1 à 4). Ce mécanisme est cependant trop complexe pour pouvoir être élucidé par des études exclusivement cinétiques; le fer est en effet susceptible de donner naissance simultanément à plusieurs oxydes définis qui se trouvent les uns par rapport aux autres dans un état d'équilibre partiel subordonné à des possibilités mal connues de diffusion. C'est pourquoi il est nécessaire de faire un examen physico-chimique de la pellicule formée en vue d'établir :

- 1° La répartition en profondeur des différents oxydes à température donnée;
- 2° L'influence de la température sur cette répartition;
- 3° Les modifications qui affectent éventuellement ces oxydes par suite de la formation de solutions solides.

L'un de nous a proposé récemment (5) d'appliquer à l'étude des couches oxydées l'analyse thermomagnétique et l'analyse aux rayons X par la méthode de Debye-Scherrer; ces deux méthodes semblaient devoir donner d'excellents résultats dans cette voie car elles n'exigent que de très faibles quantités de substance et permettent de ce fait une exploration locale sur des couches oxydées d'épaisseur réduite. Par ailleurs l'analyse thermomagnétique est une méthode de choix pour l'étude des oxydes de fer. On sait qu'elle consiste à identifier les corps ferromagnétiques et leurs solutions solides en déterminant la température de disparition réversible du ferromagnétisme (point de Curie). Les trois oxydes de fer: FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 ont des propriétés magnétiques très différentes; leurs solutions solides réciproques sont également douées de propriétés magnétiques particulières. Les unes et les autres se distinguent donc facilement dans un mélange complexe au moyen de l'analyse thermomagnétique.

Nous avons examiné à l'aide de ces deux méthodes les pellicules formées à l'air libre par chauffage de plaquettes de fer de haute pureté (fer électrolytique refondu dans le vide), dans un four électrique à résistance de nickel-chrome maintenu à température constante à l'aide d'un régulateur. Par un léger pliage de la plaque métallique oxydée on décolle très facilement la pellicule qui la recouvre et le métal est mis à nu. Les écailles d'oxyde sont pulvérisées et examinées à l'analyse thermomagnétique soit à l'air, soit sous vide. L'examen sous vide se fait en introduisant la poudre dans une petite ampoule de silice que l'on scelle après y avoir fait le vide à l'aide d'une trompe de Langmuir, et que l'on place dans le thermomagnétomètre. L'examen aux rayons X par la méthode normale de Debye-Scherrer se fait également sur cette poudre. Les diagrammes obtenus permettent d'identifier les oxydes et de déterminer leurs constantes de réseau, mais l'examen séparé des constituants aux différentes profondeurs est en général impossible. Néanmoins on peut reconstituer par le raisonnement la succession des oxydes en fonction de la profondeur à l'aide de ces diagrammes, en admettant qu'ils se succèdent aux différents niveaux par ordre de teneur en oxygène décroissant lorsqu'on passe des régions superficielles aux régions profondes. L'épaisseur de chaque couche est, d'autre part, proportionnelle à l'intensité relative des raies caractéristiques du constituant de cette couche dans le diagramme d'ensemble. Il ne faut pas d'ailleurs se faire de cette stratification une idée trop stricte en admettant dans tous les cas l'existence d'une limite géométriquement définie entre les couches contiguës; l'examen micrographique montre qu'il peut exister dans certains cas des régions dans lesquelles se trouvent juxtaposées, suivant une transition progressive, les constituants fondamentaux de deux couches voisines.

Les essais ont été faits à différentes températures comprises entre 250° et 900°. Nous résumerons ici les résultats les plus caractéristiques:

1° L'oxydation à 250° est extrêmement lente et il faut plusieurs semaines pour obtenir à cette température une pellicule suffisamment épaisse pour pouvoir être détachée du métal. Cette pellicule est rigoureusement continue et offre un aspect velouté. L'analyse thermomagnétique et les rayons X montrent qu'elle est constituée presque exclusivement par Fe_2O_3 sous sa forme γ (*).

On constate la présence à côté de Fe_2O_3 , γ d'une petite quantité de Fe_3O_4 . Le mécanisme de l'oxydation à 250° est donc le suivant:



Le fait que ce soit la forme γ du sesquioxyde qui prenne naissance n'a rien d'étonnant car on sait qu'elle se forme par oxydation de Fe_2O_3 à basse température (6);

2° Dans l'intervalle 400° à 600°, la pellicule renferme à la fois Fe_2O_3 et Fe_3O_4 en proportions variables. Le sesquioxyde qui résulte de l'oxydation superficielle de Fe_2O_3 apparaît cette fois sous la forme rhomboédrique. Le mécanisme de l'oxydation est ici le suivant:



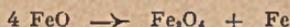
3° Au-dessus de 600°, on voit apparaître FeO dans la pellicule. Le fait que FeO n'est observé qu'au delà de 600° est en bon accord avec la propriété de cet oxyde d'être stable seulement aux températures supérieures à 570° (6). La quantité de FeO est d'autant plus grande que la température est plus élevée et la pellicule obtenue par un chauffage de 3 heures à l'air à 900° suivi d'un refroidissement

(*) On sait que Fe_2O_3 peut exister sous deux formes: l'une dite α à structure rhomboédrique et stable jusqu'à 1000°, et l'autre dite γ cubique, ferromagnétique, instable aux températures moyennes avec tendance à se transformer en la variété α .

brusque est constitué en majeure partie par FeO. L'analyse thermomagnétique montre à côté de FeO la présence d'une très faible quantité de Fe₃O₄ répartie dans la région superficielle de la couche oxydée et d'un film de Fe₂O₃. Le mécanisme de l'oxydation est donc ici le suivant :



mais les deux dernières réactions sont pratiquement localisées dans les régions superficielles et n'intéressent qu'une faible proportion de FeO. Il faut noter l'importance du refroidissement brusque de cette pellicule; un refroidissement lent entraînerait une décomposition partielle de FeO suivant la réaction :



et conduirait à porter un jugement erroné sur la teneur réelle de la pellicule en oxyde magnétique à la température de formation.

De ces observations il résulte que la nature des constituants de la pellicule d'oxydation du fer à l'air libre est fonction de la température d'oxydation et des conditions du refroidissement. *La vitesse d'oxydation du fer augmente avec la température mais le degré d'oxydation des produits de cette réaction diminue simultanément.* Cette variation est beaucoup trop importante pour qu'elle puisse s'expliquer par l'accroissement de la tension de dissociation des oxydes. Il est nécessaire de faire appel aux phénomènes de diffusion pour en rendre compte.

Examinons le mécanisme de formation de la pellicule d'oxydation, non plus au point de vue de la nature des réactions successives, mais à celui de leur possibilité de développement. La pellicule formée à 900° dans les conditions indiquées plus haut est compacte, exempte de fissures comme en témoigne l'aspect brillant de sa cassure; elle réalise de ce fait une séparation géométrique sans défaut entre le métal et l'atmosphère. Dans ces conditions, il est nécessaire d'admettre que si la réaction progresse, c'est grâce à la diffusion des éléments à travers l'oxyde qui résulte de leur combinaison et tend à les isoler. Il y a plusieurs façons de concevoir cette diffusion.

La première consiste à admettre que c'est l'oxygène qui diffuse à travers l'oxyde de la pellicule pour agir sur le métal. Dans cette hypothèse la réaction d'oxydation se produirait exclusivement à la surface de séparation oxyde-métal. La vitesse d'oxydation mesurée par les méthodes d'enregistrement continu correspondrait à la vitesse de diffusion de l'oxygène à travers la couche oxydée; c'est en effet le phénomène le plus lent — en l'espèce la diffusion — qui doit imposer son allure à la loi d'oxydation.

La seconde façon de concevoir la diffusion consiste à admettre que c'est le fer qui diffuse à travers l'oxyde de la pellicule et vient réagir sur l'oxygène de l'air à la surface de la couche oxydée. Elle repose sur le fait que les ions métalliques diffusent beaucoup plus facilement que les ions métalloïdiques dans les réseaux d'oxydes. Dans cette hypothèse proposée par Pfeil (7) la réaction d'oxydation serait localisée au voisinage de la surface de séparation entre l'oxyde et l'atmosphère.

Le fait que la pellicule qui apparaît au bout de quelques heures sur le fer chauffé à 900° est constituée en majeure partie par FeO conduirait à adopter la seconde hypothèse. Nous avons pu mettre en évidence au moyen de deux expériences très simples le rôle joué par la diffusion du fer dans l'élaboration de la pellicule.

Première expérience. — La pellicule qui se forme après 3 heures de recuit à 900° à l'air sur une plaquette de fer pur est compacte et possède une cassure brillante. Nous avons dit qu'elle était constituée en majeure partie par FeO. Si l'on prolonge la durée du chauffage le protoxyde prédomine toujours mais il apparaît à côté une certaine quantité de Fe₃O₄ dans la région superficielle (fig. 1 a). Nous avons pris une pellicule de 3 heures à 900° et nous l'avons détachée du métal sou-jacent par flexion; nous l'avons ensuite portée 8 heures à 900° à l'air. L'analyse thermomagnétique et les rayons X montrent que ce traitement l'a transformée presque totalement en Fe₃O₄ (fig. 1 b et 1 c).

La comparaison de deux pellicules obtenues l'une et l'autre à la suite d'un séjour de 11 heures à 900°, avec cette seule différence que l'une d'elles a été isolée au bout de 3 heures, du métal sur lequel elle se développait révèle donc une différence fondamentale de composition. En l'absence du support métallique les constituants de la pellicule évoluent très rapidement vers le terme le plus oxydé. Cette différence ne peut s'expliquer par un simple effet de protection. Celui-ci ne s'exerce en effet que sur l'une des faces de la pellicule et est insuffisant pour rendre compte de

l'extrême résistance que FeO semble opposer à l'oxydation lorsque la pellicule se trouve au contact du métal.

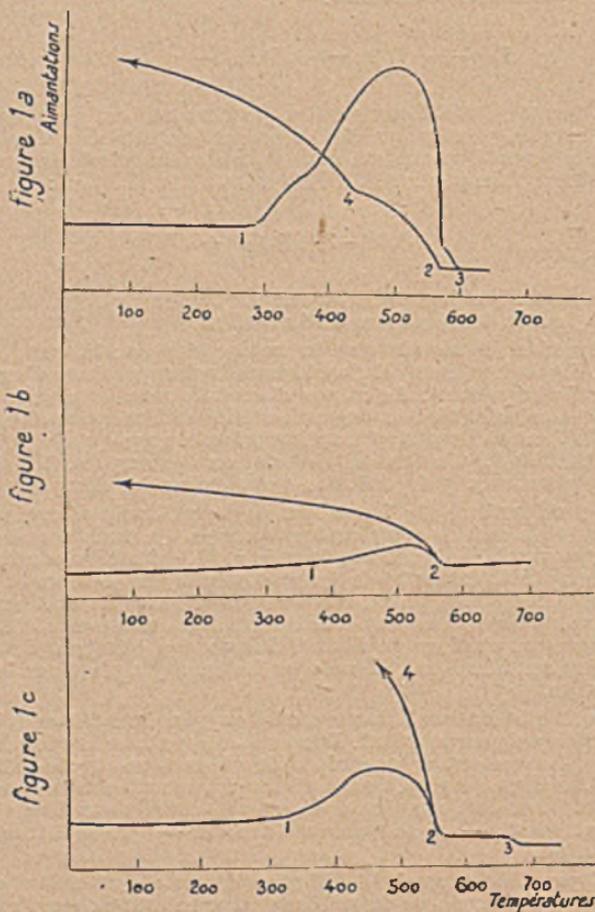


Figure 1 (a). — Analyse thermomagnétique d'une pellicule d'oxyde formée par chauffage du fer pendant 11 heures à 900°.

1. Décomposition de FeO au chauffage.
2. Point de Curie de Fe_3O_4 .
3. Recombinaison $\text{Fe} + \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow 4 \text{FeO}$.
4. Décomposition de FeO au refroidissement.

Figure 1 (b). — Analyse thermomagnétique d'une pellicule d'oxyde formée par chauffage du fer pendant 3 heures à 900°, détachée de son support et maintenue 8 heures à 900° (même sensibilité que pour 1) (a).

1. Décomposition de traces de FeO.
2. Point de Curie de Fe_3O_4 .

Figure 1 (c). — Analyse thermomagnétique en grande sensibilité de la pellicule précédente.

1. Décomposition de traces de FeO.
2. Point de Curie de Fe_3O_4 .
3. Point de Curie de Fe_2O_3 .
4. Accroissement du ferromagnétisme de Fe_3O_4 dû à la présence de Fe_2O_3 .

Deuxième expérience. — Une plaquette de fer très mince est oxydée à 900° dans les mêmes conditions que précédemment jusqu'à disparition totale du métal en profondeur. La plaquette d'oxyde que l'on obtient à la suite de ce traitement ne renferme plus de FeO; elle est constituée par un mélange des oxydes Fe_2O_3 et Fe_3O_4 (fig. 2).

Ces deux expériences montrent que si à 900° la pellicule est constituée en majeure partie par FeO, ce n'est pas par suite de la difficulté que peut avoir l'oxygène à y pénétrer mais par suite de l'influence que le support métallique exerce à distance sur les constituants.

Ces observations se rapportent uniquement à des pellicules d'oxyde qui sont compactes et adhérentes au métal, c'est-à-dire pratiquement à toutes les pellicules formées à température constante en atmosphère sèche et calme. Lorsque l'oxydation a lieu à température variable, l'inégale dilatabilité des couches de composition différente entraîne une fissuration et l'oxygène pénètre directement dans les régions profondes par un mécanisme qui n'a rien à voir avec la diffusion. Il en résulte un décollement partiel ou total des couches superficielles qui sont ainsi soustraites à l'influence directe du métal. La diffusion du fer ne vient plus compenser la pénétration de l'oxygène vers l'intérieur et la pellicule se transforme entièrement en Fe₂O₃.

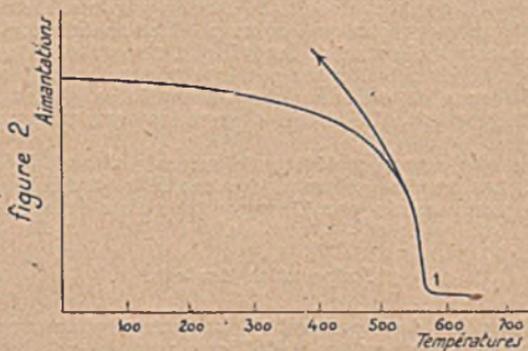


Figure 2. — Analyse thermomagnétique des produits de l'oxydation complète du fer (100 heures à 900°).

1. Point de Curie de Fe₂O₃.

Dans un travail récent (8), N. T. Belaïev a étudié l'oxydation d'échantillons de fer de forme cubique soumis à des cycles thermiques successifs de 20 à 900°. La forme géométrique en croix de malte qui apparaît après un certain nombre de cycles nécessite comme dans nos expériences l'intervention simultanée d'une diffusion du fer et de l'oxygène. Mais l'examen des couches oxydées obtenues dans ces conditions montre qu'elles sont constituées presque exclusivement par Fe₂O₃, ce qui est tout à fait normal lorsqu'il s'agit, comme ici, d'une oxydation à température variable.

L'existence d'une diffusion du fer dans les pellicules d'oxydation est donc établie par un certain nombre d'observations concordantes. Cette diffusion se superpose à la diffusion de l'oxygène prévue par les théories classiques et contribue à maintenir dans un état d'oxydation inférieur les oxydes formés aux températures élevées. La répartition des constituants aux différents niveaux de la pellicule est déterminée par l'établissement d'un équilibre dynamique entre les deux courants de diffusion antagonistes. Nous examinerons dans une prochaine publication les arguments apportés en faveur de cette thèse par les mesures très précises du paramètre cristallin de FeO.

(1) N. B. PILLING et R. E. BEDWORTH, *J. Inst. of Metals*, 1923, 29, 529. — (2) A. PORTEVIN, E. PRETET et H. JOLIVET, *Rev. Mét.*, 1934, 31, 101, 186 et 219. — (3) G. VALENSI *C. R.*, 1930, 203, 1252. — (4) P. CHEVENARD, *Bull. Soc. Chim. France*, Séance du 28 mai 1943. — (5) G. CHAUDRON, *Métaux et corrosion*, 1942, p. 17. — (6) G. CHAUDRON, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1935, 44, 345. — (7) L. B. PFEIL, *J. Iron Steel Inst.*, 1929, 119, 501, 559; 1931, 123, 237. — (8) N. T. BELAIEV, *Bull. Soc. Minéralogie*, 1942, 64, 200.

N° 30. — Spectres d'absorption infrarouges et modes de vibration de sels métalliques II (fumarates et maléates); par MM. Cl. DUVAL et J. LECOMTE et Mlle A. DELAY (2.4.43).

Poursuivant nos recherches sur les sels métalliques d'acides organiques à petit nombre d'atomes de carbone, nous avons obtenu, entre 600 et 1.600 cm^{-1} environ, les spectres d'absorption d'une trentaine de fumarates et maléates neutres et de quelques fumarates et maléates acides. Nous montrons qu'il est possible de rattacher les trois quarts environ des fréquences observées à des modes de vibration déterminés des modèles moléculaires. La discussion des résultats montre que l'on retrouve les caractéristiques dues à l'existence de l'isomérisie *cis-trans* bien connue, les bandes infrarouges des fumarates étant, en nombre et en position, différentes de celles des maléates.

Dans un premier mémoire (1), nous avons examiné, entre 600 et 1600 cm^{-1} environ, les spectres d'absorption infrarouges de sels métalliques se rapportant à des acides aminés et à des acides alcools, à l'état de poudres. Dans le même domaine spectral, et avec la même technique, nous passons maintenant aux maléates et aux fumarates. Au cours d'un autre travail (2), nous avons mesuré les spectres des sels métalliques de diacides, et en particulier des succinates, qui possèdent le même nombre d'atomes de carbone que les maléates et les fumarates. Aussi, nous a-t-il paru intéressant d'étudier les premiers termes des sels de diacides à fonction éthylénique.

A notre connaissance, aucun maléate, ni fumarate n'avait été examiné jusqu'ici dans l'infrarouge. Les spectres Raman des maléate et fumarate de sodium, en solution aqueuse, sont donnés par Trumphy (résultats incomplets) (3), puis par Edsall (4).

Préparation des sels.

Fumarates. — Le point de départ est l'acide fumarique pur commercial. Celui-ci réagit, à chaud, sur les carbonates métalliques; on évapore après filtration. De cette manière ont été obtenus les sels de glucinium, sodium, magnésium, calcium, nickel, cobalt, zinc, strontium, baryum. Par double décomposition avec la solution aqueuse du sel de sodium, nous avons précipité les sels de chrome, manganèse, cuivre, cadmium, argent, cérium trivalent, plomb, uranyle. Les sels d'ammonium, lithium et potassium ont été préparés par neutralisation de l'acide avec la base titrée correspondante. Toutefois, les deux derniers sels sont si déliquescents qu'ils n'ont pu être utilisés.

Maléates. — Par saturation de la solution aqueuse de l'acide par les carbonates métalliques, à chaud, nous avons obtenu les sels de glucinium, sodium, magnésium, calcium, manganèse, nickel, cobalt, cuivre, zinc, strontium, cadmium, baryum, cérium trivalent. Avec le sel de sodium par double décomposition, ont été obtenus ceux de chrome, d'argent et de plomb. Le sel neutre d'ammonium résulte de la neutralisation de l'acide par l'ammoniaque. Les sels acides d'ammonium et de magnésium proviennent de la cristallisation simultanée du sel neutre et de la quantité calculée d'acide maléique.

Résultats expérimentaux et leur interprétation.

Nos résultats expérimentaux sont résumés dans les figures 1 et 2 et dans les tableaux de nombres, donnés à la fin de l'article. Nous allons essayer de les interpréter en nous aidant de nos conclusions antérieures sur les modes de vibration du groupement carboxyle ionisé dans les sels métalliques et, suivant une méthode déjà souvent utilisée par nous, en comparant nos spectres à ceux des composés de structure analogue.

Toute la discussion et l'interprétation sont dominés par la différence de symétrie bien connue, entre les maléates et les fumarates. En admettant une structure plane pour ces molécules, les maléates peuvent posséder, au plus, un axe binaire contenu dans ce plan (symétrie C_{2v}) alors que les fumarates donnent lieu à un centre de symétrie (symétrie C_{2h}). Dans le premier cas, presque toutes les vibrations des molécules donnent naissance à la fois à des bandes infrarouges et à des raies Raman, alors que, dans le deuxième cas aucune fréquence, active dans l'absorption, ne doit se retrouver dans la diffusion, et inversement aucune raie Raman ne doit donner lieu à une correspondance dans le spectre infrarouge.

Par conséquent, avant d'aller plus loin on prévoit que, les spectres des fumarates posséderont moins de bandes d'absorption (ou de raies Raman) que ceux des maléates. Une simple inspection des tableaux que nous donnons montre qu'il en est bien ainsi.

Pour effectuer la classification des bandes, nous considérerons successivement

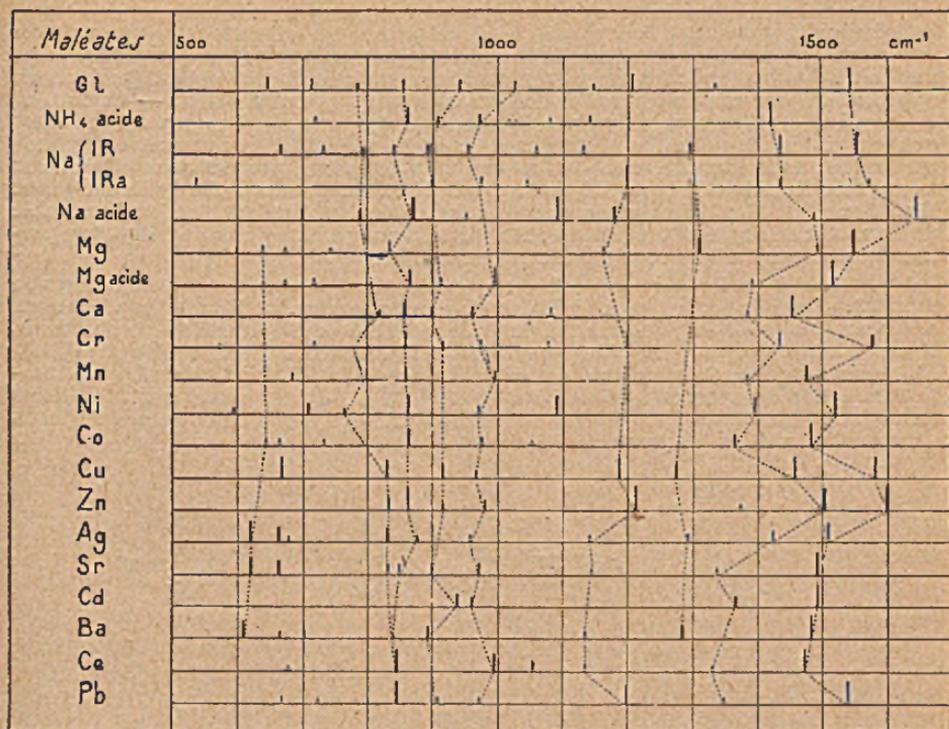


FIG. 1. — Positions et intensités des bandes d'absorption des maléates.

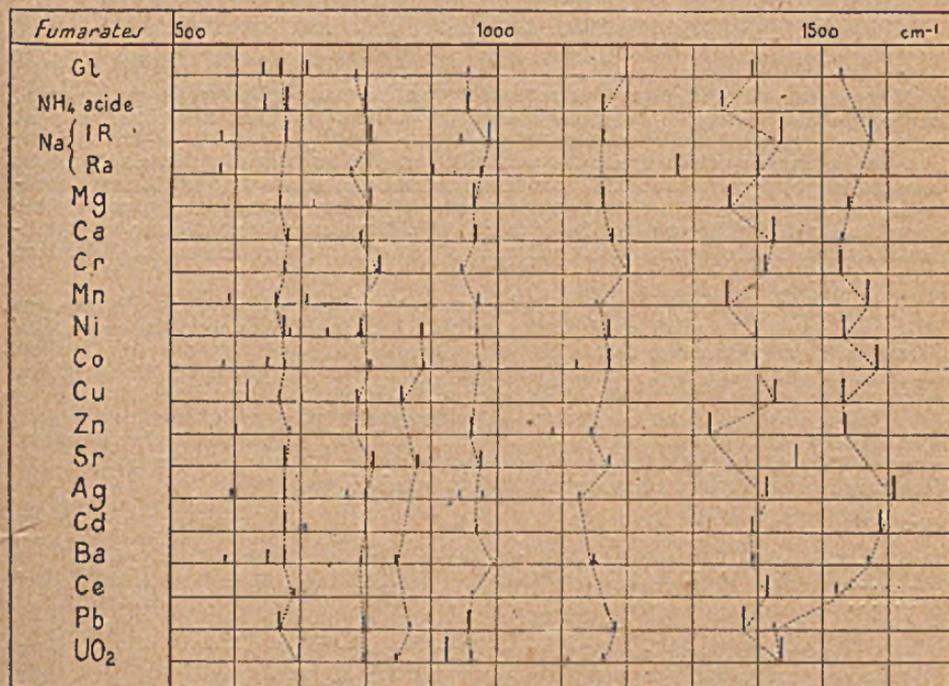


FIG. 2. — Positions et intensités des bandes d'absorption des fumarates.

trois modèles moléculaires : a) en supposant les groupements carboxyles comme ponctuels; b) en tenant compte de la structure et des vibrations propres de ces groupements, enfin c) en admettant que les groupements carboxyles constituent une masse unique avec les atomes de carbone auxquels ils sont reliés. Quoique ces approximations puissent paraître fort grossières au premier abord — et surtout la dernière — elles conduisent pratiquement à de bons résultats en raison de ce que les différents vibrateurs, contenus dans la molécule, conservent en grande partie leur individualité, c'est-à-dire que l'on retrouve, pour chacun d'eux, des fréquences de vibration, qui dépendent relativement peu du reste de la molécule. Il y a, en plus, bien entendu, des modes de vibration, qui mettent en jeu l'ensemble de la molécule, et dont, par suite, les fréquences varient dans de larges proportions, en passant d'une configuration à une autre.

1° *Modèle à quatre masses.* — Les modes de vibration sont représentés dans la figure 3. ω_1 se rapportant aux maléates et ω'_1 aux fumarates. Toutes les vibrations des premiers (sauf ω_4) donnent, à la fois des bandes d'absorption et des raies, Raman, alors que, $\omega'_1, \omega'_2, \omega'_3, \omega'_4$, apparaissent seulement dans la diffusion et $\omega'_4, \omega'_1, \omega'_2$, seulement dans l'absorption. On peut dire que ω_1 et ω'_1 représentent une vibration entre les deux atomes de carbone et $\omega'_2, \omega'_3, \omega'_4, \omega_2, \omega_3, \omega_4$ des vibrations de valence entre un atome de carbone et un substituant X. Ces deux remarques vont nous servir à trouver les fréquences correspondantes.

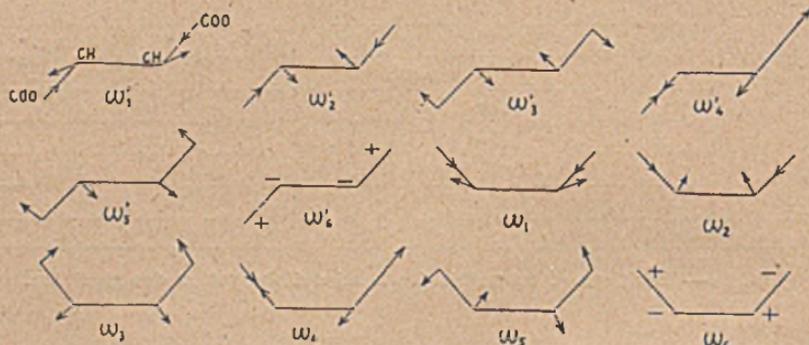


FIG. 3. — Modes de vibration d'un modèle moléculaire à quatre masses.

Nous avons montré, dans des recherches antérieures (2,5), que le groupement carboxyle était comparable, pour ses effets spectroscopiques, à un groupement nitro. On ne connaît malheureusement pas le spectre du dinitro-éthène-1.2. En son absence, nous pouvons chercher des points de comparaison dans les dérivés chlorés et bromés, le groupement carboxyle (considéré comme une masse unique) donnant généralement lieu à des fréquences comprises entre les deux, et beaucoup plus voisines de celles du dérivé bromé que du dérivé chloré. Nous examinerons donc les identifications faites relativement aux vibrations des chlorures et bromures d'éthylène *cis* et *trans*.

De nombreux travaux tant théoriques qu'expérimentaux (dans l'infrarouge et dans le spectre Raman) ont été faits sur ce sujet. On peut en conclure que l'identification des fréquences observées (ou calculées) avec des modes de vibration déterminés est assez bien fixée dans l'ensemble. Pour la forme *cis*, l'accord est complet sur les vibrations $\omega_1, \omega_2, \omega_3, \omega_4$; pour ω_4 et ω_2 , on a proposé d'intervertir les attributions que nous donnons : il semble que la présence d'une forte bande d'absorption vers 568 cm^{-1} pour le dérivé chloré (suivant les mesures de l'un de nous), permet d'identifier cette fréquence avec la vibrations ω'_1 , car la vibration ω_4 doit être inactive en absorption pour les dérivés symétriques.

Cis.

	ω_3	ω_4	ω_2	ω_1	ω_4	ω_1	
Cl.....	179	406	564	711	850	1.587	cm^{-1}
Br.....	109	372	480	580	742	1.584	

Les valeurs des fréquences de ω_1 sont empruntées à l'infrarouge, car les raies Raman correspondantes ne semblent pas avoir été observées.

Pour la forme *trans*, le problème est plus délicat, en raison de l'alternance entre la diffusion et l'absorption et le manque de mesures, dans ce dernier cas, pour des basses fréquences. Les vibrations symétriques paraissent fixées sans ambiguïté.

Trans.

	ω'_3	ω'_2	ω'_1	ω'_4	ω'_5	ω'_6	
Cl.....	350	848	1576	812	620	?	cm ⁻¹
Br.....	218	748	1578	673	579	?	

Il existe une assez grande incertitude sur l'attribution de ω'_1 .

Les chiffres suivants possèdent l'avantage de fixer au moins l'ordre de grandeur des fréquences que l'on peut attendre pour les maléates et fumarates. (Entre crochets, nombres approximatifs mais non observés.)

Maléates.

	ω_3	ω_2	ω_1	ω_4	ω_5	ω_6	
Infrarouge	—	—	inac.	615-625	830-960	—	cm ⁻¹
Ra (sel de Na)...	[130]	482	[380]	?	?	1646	

(Le signe — signifie que la région n'a pas été étudiée.)

Fumarates.

	ω'_3	ω'_2	ω'_1	ω'_4	ω'_5	ω'_6	
Infrarouge	inac	inac	inac	670-680	580?	?	
Ra (sel de Na)...	235	775	1657	inac	inac	inac	

2° *Modèle à huit masses.* — L'approximation suivante consiste à ne plus considérer les groupements COO comme ponctuels, mais à toujours supposer les atomes d'hydrogène comme formant une masse unique avec les atomes de carbone, auxquels ils se trouvent reliés. De cette manière, nous devons trouver, dans l'analyse, les vibrations propres des groupements carboxyles et les vibrations de toute la molécule, auxquelles ceux-ci participent (vibrations de groupe).

Un modèle à huit masses peut avoir, au plus, 18 vibrations fondamentales. Comme dans le cas des maléates ou fumarates, le degré de l'axe de symétrie ne dépasse pas deux, elles sont toutes distinctes. Elles se partagent en 12 vibrations planes et 5 gauches; ou encore en 9 vibrations symétriques et 9 vibrations antisymétriques par rapport à l'axe. Suivant la classification de Kohlrausch, on distingue 7 vibrations de valence (4 symétriques et 3 antisymétriques) et 11 vibrations de déformation, 6 planes ou 5 gauches. L'intérêt de ces répartitions est de permettre une vérification des modes de vibration proposés.

Suivant une méthode, qui nous a été suggérée par M. Cabannes, pour les expliciter, nous sommes partis des modes de vibration bien connus d'un groupement $\text{O} > \text{C} - \text{C}$ en Y, à quatre masses, qui sont au nombre de six (fig. 4, ω_1 à ω_6). Nous y avons joint les trois translations T_i et les trois rotations R_i , qui ne donnent pas de bandes d'absorption, ni de raies Raman. En combinant deux modèles en Y, on aboutit à la molécule complète des maléates ou des fumarates, dont les modes de vibration

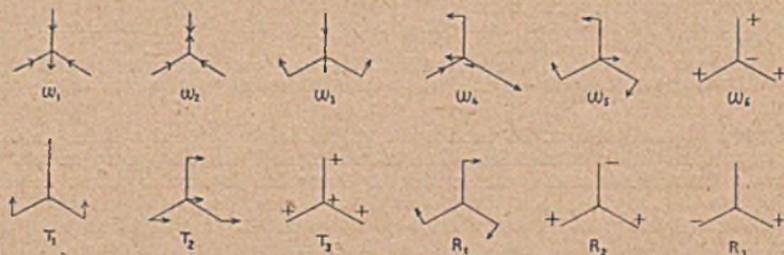


FIG. 4. — Mouvements d'un modèle moléculaire en Y à quatre masses.

s'obtiennent, dès lors, en accouplant deux à deux ceux d'une molécule simple, une fois en phase et une autre fois en opposition de phase. Cette opération conduit à un total de 24 mouvements, parmi lesquels se trouvent six translations ou rotations, planes ou gauches, qui ne donnent pas de bandes d'absorption. Il reste alors les 18 vibrations fondamentales distinctes, annoncées plus haut, et représentées dans la figure 5 pour le cas de la configuration *trans*. On en déduira immédiatement les modes de vibration du modèle *cis*.

Une autre manière d'obtenir les modes de vibration des maléates et des fumarates consiste à partir de ceux d'un modèle à six masses du type de l'ion oxalique, et à

ajouter deux atomes de carbone supplémentaires dans la chaîne. Cette manière de procéder, est particulièrement intéressante, car elle permet, d'après les études antérieures de deux d'entre nous sur les oxalates métalliques, de trouver immédiatement l'ordre de grandeur des fréquences qui correspondent à certaines vibrations.

Au modèle de l'ion oxalique, nous ajoutons ainsi des atomes de carbone, et nous passons aux 18 modes de vibration de la figure 5 à partir des 12 modes de vibration ν de la figure 6 (1) :

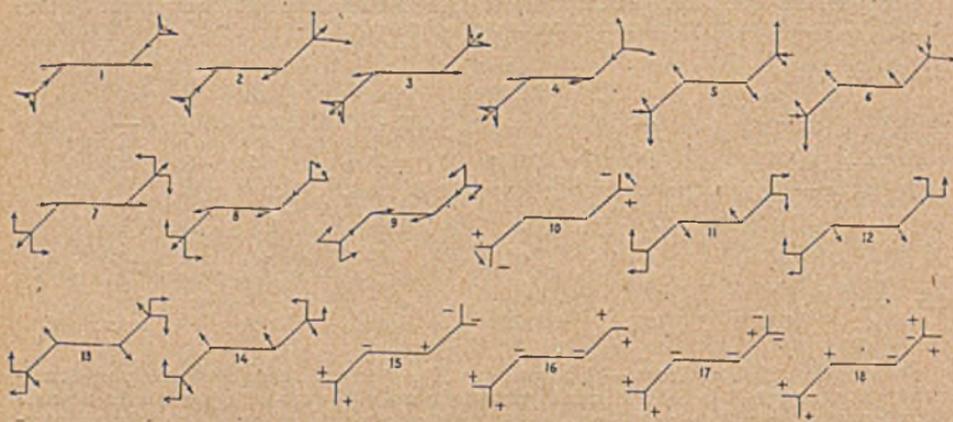


FIG. 5. — Modes de vibration d'un modèle moléculaire à huit masses.

ν_1 donne une vibration de valence antisymétrique de la chaîne γ (C-COO), n° 2, et une vibration de valence ν (COO), dans laquelle les deux groupements COO ne vibrent pas en phase, n° 4.

ν_2 donne les vibrations symétriques des précédentes, c'est-à-dire une vibration ν (C-COO), n° 1, et une vibration ν (COO), n° 3.

ν_3 donne une vibration de déformation plane du groupement COO, soit δ (COO), dans laquelle les deux groupements COO sont en opposition de phase, n° 8.

ν_4 donne une vibration de déformation, analogue à la précédente, mais dans laquelle les deux groupements COO vibrent en phase, n° 7, δ (COO).

ν_5 donne une vibration de valence ν (COO), dans laquelle les deux groupements COO sont en opposition de phase, n° 6.

ν_6 donne une vibration analogue de la précédente, mais les deux groupements COO vibrent en phase ν (COO), n° 5.

ν_7 donne une vibration de torsion, n° 10.

ν_8 donne une vibration entièrement symétrique, ν (C = C), n° 9.

ν_9 donne deux vibrations planes de déformation (vibration externes ou vibrations de groupe), n° 12 et 14.

ν_{10} donne deux vibrations analogues aux précédentes, mais de nature symétrique par rapport au centre de symétrie, alors que les précédentes étaient antisymétriques par rapport à cet élément, n° 11 et 13.

ν_{11} donne deux vibrations gauches n° 15 et 16, l'une symétrique; l'autre antisymétrique, par rapport au centre γ (C-COO).

ν_{12} donne deux vibrations gauches n° 17 et 18, l'une symétrique, l'autre antisymétrique par rapport au centre. Ce sont des déformations gauches du groupement COO : γ (COO).

On arrive bien ainsi aux 18 modes de vibration, représentés dans la figure 5, qui se rapportent aux fumarates. Une rotation de l'un des groupements C-COO fera passer immédiatement aux maléates. Pour les fumarates, avec la notation que nous avons adoptée, tous les modes de vibration impairs sont actifs dans la diffusion et interdits dans l'absorption, et tous les modes de vibration pairs donnent des bandes d'absorption et non des raies Raman. Pour les maléates, les 18 modes de vibration peuvent donner naissance à la fois à des bandes infrarouges et à des raies Raman, sauf la vibration de torsion n° 10, les vibrations gauches 15 et 17, qui restent inactives dans l'absorption, mais non dans la diffusion. Il est facile de se rendre compte, que dans ces 3 cas, au cours du mouvement vibratoire, le moment électrique de la molécule ne varie pas.

On peut parvenir d'une autre manière, à démontrer les classes des vibrations en utilisant par exemple, les tableaux donnés par Kohlrausch dans son livre sur l'effet Raman (supplément). Pour les fumarates, la symétrie est C_{2h} (un plan de symétrie,

(1) Pour éviter de dessiner deux fois les modes de vibration d'un modèle moléculaire à six masses, nous renvoyons ici à la figure 6, dans laquelle, pour obtenir les vibrations de l'ion oxalique, il faut remplacer les deux groupements COO et les deux atomes d'hydrogène par des atomes d'oxygène.

σ_v celui de la molécule, un axe C_{2v} binaire, perpendiculaire à ce plan et un centre de symétrie i).

Type	C_{2v}	σ_v	i	Infrarouge ss	Raman	Nombre
A_g	s	s	s	inac.	p	7
A_u	s	as	as	Mz	interdit	3
B_g	as	as	s	inac.	dp	2
B_u	as	s	as	M_1	interdit	6

Pour les maléates, la symétrie se chiffre par C_{2v} (un plan de symétrie C_{2v} , dans lequel se trouve la molécule, un axe de symétrie C_{2v} contenu dans ce plan, σ_v représentant un autre plan perpendiculaire à σ_v).

Type	C_{2v}	σ_v	σ_v'	Infrarouge	Raman	Nombre
A_1	s	s	s	Mz	p	7
A_2	s	as	as	inac	dp	3
B_1	as	as	s	Mx	dp	2
B_2	as	s	as	My	dp	6

On aboutit bien, de cette manière, à 9 vibrations actives dans l'absorption et 9 dans la diffusion pour les fumarates, et 15 vibrations actives dans l'absorption et 18 dans la diffusion pour les maléates.

De ces 18 vibrations, nous en avons déjà examiné 4 dans le modèle réduit à quatre masses : n° 1 (ω_1), n° 2 (ω_1), n° 9 (ω_2), n° 16 (ω_2).

Pour ω_2 et ω_3 , il faut faire attention à ce que, dans les cas des fumarates, elles représentent respectivement des vibrations symétrique et antisymétrique par rapport à un centre de symétrie : ce sont donc 11 et 12. Mais, pour les maléates, elles correspondent à des vibrations symétriques par rapport à l'axe binaire contenu dans le plan de la molécule. 11 représente alors ω_2 et 12 ω_3 . Pour les fumarates, la vibration 11 doit donner une raie Raman polarisée et la vibration 12 est interdite dans la diffusion, alors que, pour les maléates, les deux vibrations sont permises dans la diffusion, mais 12 doit être polarisée et 11 dépolarisée.

Pour trouver les fréquences des autres vibrations, nous nous aiderons des interprétations précédemment indiquées par nous dans le cas de sels métalliques.

Vibrations internes du carboxyle. — On sait que les vibrations de valence, symétrique et antisymétrique se placent, en gros, entre 1350 et 1600 cm^{-1} , avec les oxalates, c'étaient les vibrations indiquées par ν_1 , ν_2 , ν_3 , ν_4 , qui deviennent, comme nous l'avons vu, les vibrations 3, 4, 5, 6.

Exactement comme nous venons de le voir avec les vibrations 11 et 12, il se produit, pour les maléates, une inversion relativement aux fumarates, en ce qui concerne la symétrie des vibrations 5 et 6 et les degrés de dépolarisation correspondants des raies Raman. Pour les fumarates, 5 représente une vibration symétrique par rapport à un centre et 6 une vibration antisymétrique; pour la première, la raie Raman est polarisée (6 est interdit dans la diffusion), pour les maléates, où les deux vibrations donnent des raies Raman, celle qui correspond à 6 est polarisée, alors que 5 fournit une raie dépolarisée, car la première est symétrique par rapport à l'axe binaire contenu dans le plan de la molécule et la deuxième antisymétrique.

La dispersion dont nous disposons ne nous a pas permis, comme dans d'autres cas, de séparer les 4 vibrations prévues, quand elles sont toutes actives dans l'absorption. Voici la comparaison que l'on peut faire avec le spectre Raman :

Type	3	4	5	6	
Maléate de sodium :					
Infrarouge.....		1.434 (F)	1.554 (F)		cm^{-1}
Raman.....	1.404 (F)	1.434 (f)		1.570 (f)	
Fumarate de sodium :					
Infrarouge.....	inac	1.436 (F)	1.579 (F)	inac	
Raman.....	1.403 (F)	inac	inac	1.573 (f)	

Pour le fumarate, on aboutit bien à l'alternance prévue. Pour le maléate, il faut se souvenir que les vibrations antisymétriques sont généralement dotées de raies Raman faibles. La vibration symétrique du type 6 étant déjà faible, celle du type 5 devient indiscernable.

Avec les autres maléates neutres, nous avons trouvé deux maxima d'absorption

bien marqués, dont les positions varient entre 1332 et 1440 cm^{-1} d'une part, et entre 1523 et 1591 cm^{-1} d'autre part (pour le strontium et l'uranyle, nous n'avons trouvé qu'une bande). L'effet du cation semble incohérent. Relativement aux fumarates neutres, les deux suites correspondantes se placent entre 1350 et 1450 environ et entre 1450 et 1586 cm^{-1} environ. La première bande devient extrêmement faible avec l'augmentation du poids du cation, et les deux suites semblent, dans la même hypothèse, se déplacer vers de plus basses fréquences.

Avec les sels acides, il n'existe plus qu'un groupement COO ionisé, c'est-à-dire en tout dans cette région, une vibration symétrique et une antisymétrique. Pour les maléates, elles sont toutes deux actives dans l'absorption, et se traduisent par des bandes plus ou moins marquées, pour les fumarates, quoique la vibration symétrique ne soit pas interdite, la symétrie de la molécule est telle que, pratiquement, seule la vibration antisymétrique donne une bande infrarouge.

Poursuivant l'identification des vibrations propres du groupement carboxyle, nous trouvons les vibrations de déformation planes suivantes :

Type	8	7	
Maléate de sodium :			
Infrarouge.....	791 (m)	894 (f)	cm^{-1}
Raman.....	?	903 (F)	
Fumarate de sodium :			
Infrarouge.....	804 (m)	inac	
Raman.....	inac	905 (m)	

Pour le maléate de sodium, il manque une des raies Raman prévues, ce qui peut probablement provenir de la nature antisymétrique de la vibration. Pour le fumarate, l'alternance est conforme aux prévisions. Avec les autres maléates, les bandes infrarouges se tiennent entre 895 et 958 cm^{-1} , vibration (7), et entre 781 et 835 cm^{-1} , vibration (8). Pour les fumarates, on trouve non seulement la suite entre 786 et 815 cm^{-1} correspondant à la vibration (8), mais aussi, pour certains fumarates, une bande attribuable à la vibration (7) qui devrait être inactive.

Ce résultat pourrait indiquer par exemple, que la molécule n'est pas plane, comme nous l'avions supposé, de sorte que le centre de symétrie n'existerait pas dans les fumarates.

Nous trouvons ensuite les vibrations gauches du groupement carboxyle (17 et 18). Elles sont actives toutes les deux dans l'absorption avec les maléates, et nous proposons de voir la manifestation de l'une d'elles dans les bandes vers 680 cm^{-1} , par analogie avec les identifications que nous avons faites antérieurement, en particulier avec les oxalates. Pour les fumarates, la question est plus délicate, car, dans la même région tombe aussi la vibration 2, dont elle n'est pas toujours séparée distinctement. Il s'agit probablement de la vibration 18, qui est active dans l'absorption pour les deux catégories de sels. L'autre vibration gauche 17, relative au groupement COO, impliquant en même temps une sorte de cassure de la chaîne possède, probablement pour cette raison, une fréquence beaucoup plus basse (voir oxalates).

Vibrations de groupe. — Il s'agit de vibrations auxquelles participe la molécule tout entière. Elles sont, pour les fumarates et les maléates, comme pour tous les autres modèles moléculaires, beaucoup plus difficiles à identifier que les précédentes, puisque nous n'avons généralement pas de points de repère satisfaisants. En effet, ceux-ci pourraient provenir de la comparaison de modèles moléculaires analogues, par exemple, avec les dérivés halogénés de l'éthylène, mais, dès que les groupements COO ne sont plus considérés comme ponctuels, il s'introduit de nouvelles vibrations, dont nous ne connaissons pas l'équivalent. Un peu plus exacte serait la juxtaposition de nos résultats avec les conclusions que nous avons donnée relativement aux oxalates métalliques; mais, ici encore comme l'indique notre précédente analyse, n'arrivons-nous pas à toutes les vibrations des maléates et fumarates, car l'allongement de la chaîne carbonée fait naître de nouvelles formes de vibration.

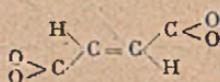
On peut dire, d'une manière certaine, que les modes de vibration 10 à 17 possèdent des fréquences basses, au-dessous de 600 cm^{-1} . Nous avons déjà rencontré les modes de vibration 11, 12 et 16 qui se rattachent directement à ceux du modèle à quatre masses. Le fumarate de sodium, en dehors de la raie 235 cm^{-1} (11 ou ω_2) donne une raie Raman à 307 cm^{-1} , et quelques fumarates une bande d'absorption douteuse vers 580 cm^{-1} (12 ou ω_2). C'est évidemment insuffisant pour identifier avec certitude les vibrations 10, 13, 14, 15, 16, 17 (les numéros pairs actifs dans l'absorption, les numéros impairs dans la diffusion. Avec les maléates, pour le sel de sodium, le spectre Raman indique des raies vers 256, 339, 482 (11 ou ω_2), 535 cm^{-1} , et une suite infrarouge douteuse vers 590 cm^{-1} . Comme nous l'avons dit, les modes 10 à

17 de vibration sont actifs dans la diffusion, mais parmi eux 10, 15 et 17 ne doivent pas donner de bandes infrarouges. Pour les vibrations de groupe 11, 12, 13 et 14, il faut faire attention que la symétrie change quand on passe des fumarates aux maléates. Ainsi que nous l'avons déjà montré pour les vibrations 11 et 12, dans le cas des maléates, 14, étant symétrique par rapport à l'axe binaire contenu dans le plan de la molécule doit donner une raie Raman polarisée alors que 13, anti-symétrique par rapport à cet axe permet de prévoir une raie Raman dépolarisée. Pour les fumarates, au contraire, 13 seule donne une raie Raman polarisée, 14 étant interdit dans la diffusion. Jusqu'ici les dépolarisations des raies Raman n'ont pas été mesurées pour ces sels, mais ces remarques peuvent présenter un intérêt le jour où l'on sera en possession de ces renseignements.

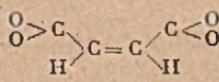
Quoiqu'il en soit, ici encore, une analyse plus poussée nous paraît illusoire. Notons cependant, que, pour les oxalates, une vibration analogue à 17 ou à 15 avait été attribuée à des fréquences de 280 à 320 cm^{-1} , et une autre, du genre 13 ou 14 (suivant qu'il s'agit de maléates ou de fumarates) à des fréquences de 525 à 575 cm^{-1} . Il est vraisemblable, qu'étant donné le mouvement des particules vibrantes, l'introduction de la double liaison dans les maléates et fumarates ne doit pas changer beaucoup l'ordre de grandeur de la fréquence.

Récapitulant ce qui précède, nous pouvons dire que, sur les 18 vibrations du modèle moléculaire à huit masses, nous en avons identifié une dizaine environ avec des fréquences observées. Pour aller plus loin, il faudrait que les mesures infrarouges puissent être poussées vers de plus basses fréquences, et que les spectres Raman fussent plus complets.

3° *Modèles moléculaires tenant compte de la présence des atomes d'hydrogène.* — Le modèle complet prend l'aspect suivant :



Fumarates



Maléates

et il correspond, par suite, à 10 masses vibrantes, pour lesquelles on prévoit 24 vibrations distinctes. Il est intéressant de comparer la classification des vibrations avec celle que nous avons donnée pour des modèles réduits : nous obtenons immédiatement la signification des vibrations introduites par la présence des atomes d'hydrogène. Avec les mêmes notations que ci-dessus, et en supposant toujours la molécule plane; voici les dénombrements auxquels on parvient :

<i>Trans</i> (C _{2h})	Type	C _{2z}	σ_z	<i>i</i>	Raman	Infra- rouge	Nombre
A _g	s	s	s	s	p	ia	9
A _u	s	as	as	s	v	Mz	4
B _g	as	as	as	s	dp	ia	3
B _u	as	s	s	as	v	M _z	8

En passant du modèle à 8 masses au modèle à 10 masses, c'est-à-dire en tenant compte de la présence des atomes d'hydrogène :

Les vibrations du type A_g augmentent de 7 à 9 (une vibration de valence et une vibration de déformation symétriques dans lesquelles l'hydrogène joue un rôle prépondérant).

Les vibrations du type B_u augmentent de 6 à 8 (deux vibrations antisymétriques relativement aux précédents).

Les vibrations du type A_u augmentent de 3 à 4 (une vibration gauche).

Les vibrations du type B_g augmentent de 2 à 3 (une vibration gauche).

Il y a donc, trois nouvelles bandes d'absorption et trois nouvelles raies Raman prévues :

<i>Cis</i> (C _{2h})	Type	C _{2z}	σ_x	σ_y	Raman	Infra- rouge	Nombre
A ₁	s	s	s	s	p	Mz	9
A ₂	s	as	as	as	dp	ia	4
B ₁	as	s	s	as	dp	Mx	3
B ₂	as	s	s	as	dp	My	8

En passant du modèle à 8 masses au modèle à 10 masses, c'est-à-dire en tenant compte de la présence des atomes d'hydrogène;

Les vibrations du type :

- A₁ augmentent de 7 à 9 (même explication que plus haut pour A₂).
 B₁ augmentent de 6 à 8 (même explication que plus haut pour B₂).
 A₂ augmentent de 2 à 4 (même explication que plus haut pour A₃).
 B₂ augmentent de 2 à 3 (même explication que plus haut pour B₃).

Il y a donc à prévoir 6 raies Raman et 5 bandes infrarouges supplémentaires. Cette analyse conduit ainsi à trouver que, dans les deux cas, et avec la symétrie admise, une seule des vibrations gauches γ (CH) est active dans l'absorption.

Malheureusement, un modèle à 10 masses vibrantes, ayant 24 modes de vibration propres est d'un maniement vraiment malaisé. D'autre part, nous avons déjà examiné 18 de ces vibrations. Aussi, pour avoir une vue plus précise des modes de vibration introduits par la présence de l'hydrogène, nous adresserons-nous à un modèle réduit à six masses (du type oxalates), dans lequel nous considérerons les groupements carboxyles comme ponctuels. Ce modèle possède, ainsi que nous l'avons dit plus haut, 12 modes de vibrations propres (fig. 6).

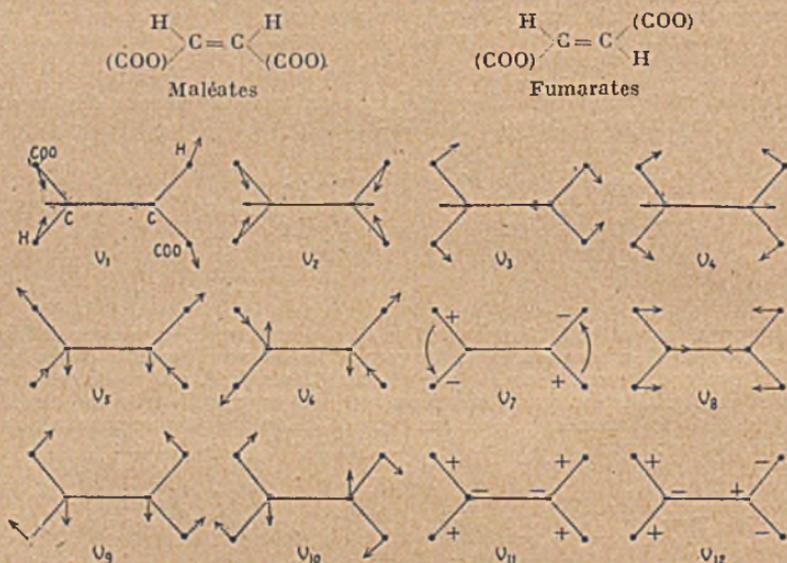


FIG. 6. — Modes de vibration d'un modèle moléculaire à six masses.

Cette approximation est, nous semble-t-il, justifiée, non seulement par l'usage qu'en ont fait plusieurs auteurs avant nous, pour des molécules d'un type comparable, mais surtout aussi par le fait que les fréquences provenant de la présence des atomes d'hydrogène possèdent des fréquences nettement séparées de celles, qui sont attribuables aux autres atomes contenus dans la molécule. Si la démonstration était nécessaire, on pourrait citer les déterminations faites sur le spectre Raman des dichloro et dibromoéthylènes lourds : elles indiquent que les fréquences CH des composés « légers » sont, comme on pouvait s'y attendre, considérablement modifiées par le passage aux vibrations, C-D, mais que les positions des autres raies ne présentent que des variations faibles ou tout à fait insensibles. Quoique des mesures directes n'aient pas été faites, à notre connaissance, sur les maléates et fumarates « lourds », il semble, par analogie avec ce qui précède, que l'on puisse aussi, en première approximation, séparer les vibrations CH ou C-D du reste de la molécule.

Il faut seulement faire attention à ce que nous avons déjà identifié précédemment les six vibrations suivantes du modèle à six masses : $v_1, v_2, v_7, v_8, v_9, v_{10}$. Il reste donc six nouveaux modes de vibrations, caractérisant plus particulièrement la présence des deux atomes d'hydrogène dans la molécule : deux de valence v_3, v_6 , deux de déformation planes v_4, v_5 et deux de déformation gauche v_{11} et v_{12} . On aurait pu obtenir directement ce résultat, d'après l'addition à l'un des modèles moléculaires précédemment examinés, des deux atomes d'hydrogène, mais l'analyse

précédente permet de préciser les modes de vibration qu'ils exécutent vis-à-vis du reste de la molécule.

Pour la forme *trans* (fumarates), il y a alternance entre les vibrations permises dans la diffusion et dans l'absorption: ν_4 , ν_6 et ν_{11} pour la première, ν_5 , ν_7 et ν_{12} pour la deuxième. Dans le cas de la forme *cis* (maléates), les dix vibrations sont actives dans la diffusion, et dans l'absorption, sauf ν_{12} qui reste interdite dans l'absorption. Les vibrations ν_7 et ν_8 représentent des mouvements de valence C-H se placent vers 3000 cm^{-1} , les vibrations ν_9 et ν_{10} correspondent à des vibrations de déformation planes $\delta(\text{XCH})\text{X}$ représentant un halogène, et sont ainsi à chercher du côté de 1150 à 1350 cm^{-1} , suivant le substituant Cl, Br et I. En raison de l'équivalence spectroscopique du groupement COO ionisé avec un substituant simple compris entre Cl et Br, pour les fumarates et maléates il s'agit encore de la même région.

	ν_{11}	ν_{12}	ν_4
Dichloroéthylène <i>cis</i>	892 (IR)		1181 (IR et Ra)
Maléates IR	986-996	1051-1090	1138-1200
Sel de Na Ra	980	1044	1193
Dibromoéthylène <i>cis</i>	896		1145
	ν_8	ν_6	ν_5
Dichloroéthylène <i>cis</i>	1278 (IR)	3077 (Ra)	3087 (IR) cm^{-1}
Maléates IR	1277-1313	—	—
Sel de Na Ra	1306	3038	?
Dibromoéthylène <i>cis</i>	1229	?	?
	ν_{11}	ν_{12}	ν_4
Dichloroéthylène <i>trans</i>	892 (IR)		1161 (IR)
Fumarates IR.....	949-995	inac	1128-1206
Sel de Na Ra	inac	981	inac
Dibromoéthylène <i>trans</i>	896 (IR)		1245 (IR)
	ν_4	ν_6	ν_5
Dichloroéthylène <i>trans</i>	1270 (Ra)	3070 (Ra)	3090 (IR)
Fumarates IR.....	inac		
Sel de Na Ra	1279	3053	inac
Dibromoéthylène <i>trans</i>	1246 (Ra)	3084 (Ra)	—

Pour les fréquences ν_4 et ν_6 , l'attribution se fait sans ambiguïté, dans le cas où elles sont toutes deux permises dans les deux phénomènes (maléates), la vibration ν_4 devant donner une raie polarisée et la vibration ν_6 une raie dépolarisée. La première doit être beaucoup plus intense dans la diffusion, et la seconde inversement apparaître principalement dans l'absorption. Pour les fumarates, c'est l'inverse; ν_6 étant permis seulement dans la diffusion et ν_4 seulement dans l'absorption. De même, pour les vibrations de déformation ν_4 et ν_5 , où la première doit donner des raies Raman polarisées et l'autre des raies Raman dépolarisées. Avec le dichloroéthylène *cis*, la raie Raman 1179 est polarisée, c'est donc ν_4 ; pour le *trans*, ν_4 est seul actif, donc il faut l'attribuer à 1270 cm^{-1} .

Beaucoup plus délicate apparaît la question des fréquences de déformation gauches. En effet, d'après ce que nous avons dit, il ne devrait y avoir dans le cas des maléates et des fumarates, qu'une seule bande d'absorption infrarouge, alors que nous en trouvons bien une avec les derniers, mais deux avec les premiers. Pour expliquer cette divergence, nous penserions que la molécule des maléates n'est pas plane, mais que les atomes d'hydrogène se trouvent en dehors du plan formé par les deux atomes de carbone et les groupements carboxyle et tous les deux du même côté par rapport à ce plan. Dans cette hypothèse, la symétrie de la molécule n'est plus C_{2v} mais C_s ; la vibration ν_{11} redevient active dans l'absorption sans que rien ne soit changé au sujet des règles de sélection des autres modes de vibration que nous venons de passer en revue. Cette représentation est d'ailleurs conforme à la représentation ordinaire de la stéréochimie, mais notre discussion permet de préciser la manière dont se trouvent placés les deux tétraèdres symboliques, possédant en commun une arête. Une autre difficulté réside dans ce fait que, pour les fumarates, la fréquence Raman du sel de sodium tombe nettement dans le domaine de la bande infrarouge. A notre sens, ce résultat s'interprète de deux manières; soit que deux vibrations distinctes ν_{11} et ν_{12} possèdent des fréquences voisines, soit que, comme pour les maléates, les atomes d'hydrogène des fumarates ne sont pas dans le plan qui contient le reste de la molécule.

Il est difficile de choisir actuellement entre les deux hypothèses, qui ne sont

entièrement satisfaisantes ni l'une ni l'autre. Pour la première, il faudrait supposer un changement de fréquence d'environ 100 cm^{-1} dans les vibrations gauches, en passant des maléates aux fumarates. La deuxième hypothèse se conformerait à la représentation stéréochimique usuelle, en prenant des atomes d'hydrogène de part et d'autre du plan C-COO. Mais alors, la symétrie ne serait plus C_{2h} mais S_6 (ou C_1), dans laquelle, il ne reste que le centre comme élément de symétrie. Toutes les vibrations symétriques par rapport à ce centre sont inactives dans l'absorption; seules apparaissent, dans l'absorption, les vibrations antisymétriques, mais toutes les vibrations donnent des raies Raman. En particulier ν_3, ν_4, ν_{11} , deviendraient actives dans la diffusion.

L'existence simultanée d'une bande infrarouge et d'une raie Raman pour la vibration ν_{11} , serait permise mais nous devrions trouver également une raie Raman pour la vibration de ν_3 . Celle-ci manque dans la diffusion ainsi que l'autre vibration gauche ν_4 . Or, dans la région de $1070\text{-}1090\text{ cm}^{-1}$, où, par analogie avec les résultats précédents des maléates, on pourrait s'attendre à trouver ν_{11} , aucun fumarate (sauf un ou deux) ne possède de bande d'absorption, et, dans le spectre Raman du fumarate de sodium, la raie correspondante manque. Il faudrait admettre que ces bandes ou raies sont trop faibles pour avoir été observées.

Pour nous résumer, ayant successivement considéré plusieurs modèles moléculaires et ayant, de cette manière, pu comparer les fréquences observées dans l'absorption (et dans la diffusion) pour les maléates et les fumarates avec celles d'autres composés de structure analogue, nous sommes arrivés à identifier environ les trois quarts de ces fréquences avec des modes de vibration déterminés. Nous avons pu préciser les groupements responsables des fréquences observées, et, dans le cas où l'identification des nombres mesurés avec des modes de vibration définis n'a pu être acquise avec une certitude suffisante, indiquer au moins l'ordre de grandeur des fréquences que l'on pouvait attendre.

Comparaison des fréquences des maléates et fumarates avec celles des succinates. — Nous allons chercher, en somme, l'influence de la liaison éthylénique, contenue dans les maléates et les fumarates, et ensuite voir jusqu'à quel point on peut considérer que les succinates représentent un modèle de deux formes moléculaires, qui n'ont pas encore pu être isolées.

Les vibrations de valence du carboxyle n'éprouvent pas de changements notables et restent toujours dans la région $1350\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$, avec un écartement variable entre elles, qui dépend du métal, sans qu'il soit possible d'établir une règle à ce sujet.

La vibration de déformation symétrique du carboxyle (n° 7) se place vers $830\text{-}870$ pour les succinates, et vers $900\text{-}920\text{ cm}^{-1}$ pour les maléates et les fumarates. Cette élévation de fréquence (qui provient probablement de l'existence de la liaison $C=C$), se retrouve, quoique à un degré moindre, pour la vibration du type 8 (de déformation du carboxyle avec une différence de phase entre les deux groupements COO) vers $780\text{-}804$ pour les succinates et vers $790\text{-}810$ (fumarates), $790\text{-}830\text{ cm}^{-1}$ (maléates).

Au lieu d'être une vibration de deux carbones simplement liés (C-C) dans les succinates, la vibration 9, représente celle de deux carbones « doublement liés ». Il en résulte une élévation considérable de fréquence en passant des succinates aux maléates et aux fumarates. De 900 à 990 cm^{-1} environ (pour l'ensemble des deux formes que nous envisagerons dans quelques lignes), elle passe vers 1650 cm^{-1} pour les sels éthyléniques. La même modification se présente chaque fois que l'on passe d'un composé saturé à un composé non saturé.

Pour les vibrations de valence représentant une interaction entre les groupements carboxyle, pris comme une masse unique, et le reste de la molécule, voici les identifications que nous avons proposées (2), dans le cas des succinates, et leur correspondance pour les maléates et fumarates :

	ω_2 (n° 1)	ω_1 (n° 2)	ω'_1 (n° 2)	ω'_2 (n° 1)	
Succinates infrarouge.....	580	627-653	670-685	inac	cm^{-1}
Maléates infrarouge.....	625	900	—	—	
Fumarates infrarouge.....	—	—	680	inac	

Dans l'ensemble, on observe donc une augmentation de fréquence, en passant des sels saturés aux sels non saturés; mais elle est très variable suivant les vibrations considérées.

Au cours de notre précédent travail, nous avons indiqué que les succinates se trouvaient probablement composés d'un mélange de deux formes moléculaires,

l'une « en chaise » et l'autre « en cuvette ». Nous avons néanmoins fait quelques réserves sur cette interprétation, l'une des formes pouvant être en faible proportion et, par suite, ne se manifester que par des bandes peu intenses. Il nous semble que nos présentes recherches sur les fumarates et maléates — où il n'est plus contestable que nous ayons affaire à deux formes moléculaires différentes, *cis* et *trans*, bien connues et parfaitement isolées — confirme l'hypothèse précédente de la coexistence de ces deux formes dans les succinates. Pour ceux-ci, pas plus que pour les autres dérivés saturés (dérivés dihalogénés de l'éthane par exemple), elles n'ont été encore séparées. Mais les spectres Raman et infrarouges ne laissent actuellement plus beaucoup de doute sur la réalité de leur existence.

Nous prions M. Cabannes, directeur du Laboratoire des Recherches Physiques à la Sorbonne, d'agréer nos sincères remerciements pour l'intérêt avec lequel il a suivi nos travaux, et les moyens d'expérimentation qu'il a mis à notre disposition.

(1) Cl. DUVAL et J. LECOMTE, *Bull. Soc. Chim. France* (sous presse). — (2) Cl. DUVAL, J. LECOMTE et M^{me} F. DOUVILLÉ, *Ann. de Phys.*, 1942, 17, 5-72. — (3) B. TRUMPY, *Z. Phys.*, 1930, 84, 777-781. — (4) J. T. EDSALL, *J. Chem. Phys.*, 1937, 5, 508-516. — (5) Cl. DUVAL, J. LECOMTE et M^{me} F. DOUVILLÉ, *C. R. Acad. Sc.*, 1941, 212, 697-701, 953-956; *Bull. Soc. Chim. France*, 1942, 9, 548-570; Cl. DUVAL et J. LECOMTE, *C. R. Acad. Sc.*, 1942, 215, 131-133. — (6) P. PRINGSHEIM et B. ROSEN, *Z. Phys.*, 1928, 50, 741; J. B. BONINO et L. BRULL, *Z. Phys.*, 1929, 58, 194; *Accad. Lincei*, 1931, 13, 275; A. DADIEU et K. W. F. KOHLRAUSCH, *Wien. Ber. II a.*, 1929, 138, 635; *Monatshefte f. Chem.*, 1929, 55, 58; M. PESTEMER *Wien. Ber. II a.*, 1930, 139, 669; F. LECHNER, *Wien. Ber. II a.*, 1932, 141, 633; H. CONRAD-BILLROTH A. PONGRATZ et K. W. F. KOHLRAUSCH *Z. phys. Chem. B.*, 1932, 17, 233; A. DADIEU K. W. F. KOHLRAUSCH et A. PONGRATZ *Wien. Ber. II a.* 1932, 140, 647; *Monatshefte f. Chem.*, 1932, 80, 221; B. TRUMPY *Z. Phys.*, 1933, 88, 226; 1934, 90, 133; O. PAULSEN, *Wien. Anz.*, 1934, n° 16; *Z. phys. Chem. B.*, 1934, 28, 123; T. Y. WU, *Phys. Rev.*, 1934, 48, 465; W. HANLE et F. HEIDENREICH, *Phys. Zts.*, 1935, 35, 1008; *Z. Phys.*, 1935, 97, 277; B. TRUMPY, *Nature* (London), 1935, 135, 764; *Z. Phys.*, 1935, 98, 672; F. TRENKLER, *Phys. Zts.*, 1935, 36, 162 et 423; J. CABANNES, *Livre Jubilaire de M. Brillouin*, Paris, 1935, 233; J. LECOMTE et G. EMSCHWILLER, *J. de phys.*, 1937, 6, 130; T. Y. WU, *J. Chem. Phys.*, 1937, 5, 392; C. MANNEBACK et A. VERLEYSSEN, *Nature* (London), 1936, 138, 307; *Ann. Soc. Sci. Bruxelles*, 1936, 56, 349; C. LEMAITRE, C. MANNEBACK et Y. L. TCHANG, *Ann. Soc. Sci. Bruxelles*, 1937, 57, 120; J. CABANNES, *J. de Chim. Phys.*, 1938, 35, 1; A. VERLEYSSEN et C. MANNEBACK, *Ann. Soc. Sci. Bruxelles*, 1937, 57, 33; A. VERLEYSSEN, *Ann. Soc. Sci. Bruxelles*, 1939, 59, 267; E. BERNARD et C. MANNEBACK, *Ann. Soc. Sci. Bruxelles*, 1939, 59, 113.

Fréquences des maxima d'absorption (en cm^{-1})

Maléates.

Gl.	— 609 (2f)	642 (F)	783 (f)	855 (m)	938 (m)	1020 (aF)	1148 (f)	1206 (F)
	1329 (m)	1533 (TF)						
Am (acide)	— 861 (F)	914 (f)	970 (aF)	1025 (f)	1145 (f)	1420 (TF)		
Na.	— 643 (F)	679 (m)	727 (f)	791 (f)	839 (F)	894 (f)	956 (m)	1057 (f)
	1295 (m)	1434 (TF)	1554 (TF)					
Na (acide).	— 700 (f?)	789 (f)	870 (F)	951 (f)	1092 (F)	1206 (f)	1483 (f)	1644 (TF)
Mg.	— 590 (f?)	637 (f?)	670 (f?)	742 (f?)	834 (m)	1164 (f)	1310 (aF)	1487 (F)
	1547 (TF)							
Mg (acide).	— 671 (f?)	865 (F)	914 (f)	994 (F)	1390 (f)	1514 (TF)		
Ca.	— 684 (f)	818 (f)	854 (F)	901 (f)	964 (eF)	1082 (m)	1382 (f)	1453 (TF)
Cr.	— 781 (f)	860 (F)	917 (m)	978 (m)	1072 (f)	1200 (F)	1438 (TF)	1572 (TF)
Mn.	— 682 (f)	799 (f)	858 (F)	994 (m)	1382 (f)	1474 (TF)		
Ni.	— 588 (f?)	762 (m)	862 (F)	974 (aF)	1090 (F)	1394 (F)	1514 (TF)	
Co.	— 645 (F)	663 (f)	863 (F)	980 (m)	1052 (m)	1088 (m)	1367 (f)	1481 (TF)
Cu.	— 674 (F)	835 (F)	921 (aF)	972 (m)	1189 (F)	1277 (F)	1487 (TF)	1586 (TF)
Zn.	— 681 (f?)	830 (aF)	863 (F)	922 (m)	983 (m)	1215 (aF)	1371 (f)	1428 (TF)
	1503 (TF)	1602 (TF)						
Ag.	— 618 (F)	664 (F)	677 (aF)	831 (F)	882 (f)	960 (f)	1145 (f)	1295 (m)
	1426 (F)	1510 (TF)						
Sr.	— 621 (F)	663 (F)	831 (F)	849 (F)	900 (m)	972 (m)	1146 (f)	1341 (f)
	1492 (TF)							
Cd.	— 938 (m)	966 (f)	1365 (m)	1498 (TF)				
Ba.	— 612 (F)	664 (f)	895 (F)	1136 (m)	1288 (m)	1481 (TF)		
Ce.	— 681 (f?)	852 (F)	996 (F)	1031 (aF)	1138 (f)	1331 (f)	1472 (TF)	
Pb.	— 606 (F)	630 (aF)	660 (F)	839 (F)	910 (f)	975 (f)	1187 (m)	1329 (f)
	1488 (TF)							

Fumarates.

Gl.	— 641 (m)	663 (m)	706 (m)	780 (f?)	960 (f)	1197 (m)	1394 (TF)	1528 (f)
Am (acide).	— 647 (m)	676 (F)	795 (F)	957 (F)	1161 (m)	1348 (TF)		

Na.	— 574 (m)	674 (F)	804 (F)	945 (f)	989 (F)	1161 (m)	1436 (TF)	1579 (TF)
Mg.	— 664 (f)	804 (m)	967 (F)	1161 (F)	1360 (TF)	1587 (F)		
Ca.	— 680 (F)	792 (m)	968 (aF)	1177 (f)	1428 (TF)	1531 (f)		
Cr.	— 682 (F)	818 (F)	949 (f)	1206 (f)	1412 (TF)	1528 (F)		
Mn.	— 588 (m)	662 (f)	798 (F)	972 (F)	1152 (f)	1358 (TF)	1576 (F)	
Ni.	— 672 (F)	793 (aF)	889 (aF)	972 (m)	1170 (m)	1400 (TF)	1535 (TF)	
Co.	— 578 (f?)	647 (F)	673 (f)	808 (m)	889 (m)	975 (m)	1095 (f)	1175 (F)
	1398 (TF)	1586 (TF)						
Cu.	— 679 (F)	665 (aF)	704 (aF)	786 (aF)	854 (aF)	1430 (TF)	1535 (TF)	
Zn.	— 598 (f?)	682 (F)	786 (f)	963 (F)	1085 (m)	1145 (m)	1333 (TF)	1538 (TF)
Sr.	— 678 (F)	813 (f)	880 (m)	977 (F)	1172 (m)	1476 (TF)		
Ag.	— 591 (f)	675 (F)	771 (m)	800 (f)	948 (f)	984 (f)	1128 (f)	1412 (TF)
	1591 (TF)							
Cd.	— 675 (F)	(796 m)	966 (m)	1390 (TF)	1569 (TF)			
Ba.	— 580 (f?)	644 (aF)	677 (aF)	795 (f)	845 (f)	995 (m)	1149 (m)	1394 (f)
	1576 (f)							
Ce.	— 685 (f)	965 (m)	1416 (TF)	1523 (TF)				
Pb.	— 666 (F)	797 (F)	869 (F)	958 (F)	1187 (m)	1382 (TF)	1418 (f)	
UO ₂ .	— 692 (F)	792 (m)	846 (f)	924 (TF)	966 (f)	1165 (m)	1440 (TF)	

Laboratoire des Recherches physiques
de la Sorbonne.

ERRATA

Mémoire n° 13, M. M. GUICHARD. Emploi de la pesée continue pour l'étude des relations de l'eau avec certains corps décomposables par la chaleur, t. 11, p. 63-67.

p. 64, lignes 3 et 4 en remontant :

au lieu de « poussé par l'adsorption », lire « faussé » ;

p. 66 ligne 34 :

au lieu de : « Le diagramme par des temps », lire « Le diagramme poids-temps » ;

p. 66, ligne 36 :

au lieu de : « sur le départ », lire : « par le départ ».

AVIS AUX AUTEURS

1° La Rédaction n'accepte, sous réserve de l'approbation de la Commission d'Impression, que les Mémoires originaux des Membres de la Société, rédigés en français, et dont la longueur ne dépasse pas 10 pages imprimées du Bulletin.

2° Les manuscrits doivent être dactylographiés, sans ratures, ni surcharges. Le texte ne doit occuper que le recto des feuillets et ne pas comporter d'abréviations.

3° Les Mémoires doivent obligatoirement être précédés d'un court résumé qui pourra servir au besoin d'extrait.

4° Les tableaux et graphiques ne doivent pas faire double emploi. La Commission d'Impression se réserve le droit de faire les suppressions nécessaires.

5° Les indications bibliographiques doivent comporter les noms d'auteurs suivis des initiales des prénoms, l'abréviation du titre du périodique adoptée dans le Bulletin de la Société Chimique (voir Documentation 1935, fascicule 1, page XIV *ter*) l'année, le tome et la page.

6° Il n'est fourni gratuitement aux auteurs qu'une épreuve en placards. La Rédaction n'est pas responsable des erreurs ou omissions que l'auteur n'aurait pas rectifiées. Seules sont acceptées les corrections imputables à l'Imprimeur ou celles qui n'entraînent pas un remaniement du texte imprimé.

7° Les épreuves supplémentaires sont à la charge des auteurs. Leur demande entraîne nécessairement un retard dans la publication du mémoire.

8° La mise en pages des Mémoires est laissée aux soins de la Rédaction. Il n'est en aucun cas fourni aux auteurs d'épreuves mises en pages. La Rédaction vérifie avec la plus grande attention si les corrections demandées par les auteurs ont été effectuées à l'imprimerie; elle se réserve cependant le droit de supprimer toute correction qu'elle juge inutile et de faire toute correction qu'elle juge indispensable.

9° La Rédaction demande aux auteurs de lui retourner les épreuves corrigées dans les 8 jours; les Mémoires ne présentant pas de difficultés particulières d'impression pourront ainsi être publiés dans un délai maximum de 3 mois.

10° Les notes correspondant à moins de quatre pages du Bulletin sont publiées, sous réserve de l'approbation de la Commission d'Impression, dans un délai maximum de six semaines, sauf pendant la période Août-Septembre. Les auteurs qui désirent bénéficier de cet avantage, doivent spécifier qu'il s'agit d'une Note. Le nombre de ces Notes est limité à une par auteur et par mois avec maximum de 6 notes par auteur et par année. Les clichés doivent être fournis par l'auteur en même temps que le texte de la note.

RECOMMANDATIONS AUX AUTEURS

Les auteurs sont priés de ne développer leurs formules qu'au minimum, de les rassembler et de les disposer de manière à occuper le moins de place possible.

La Commission d'Impression se réserve d'adopter au besoin toute disposition des formules qui lui semblera plus favorable.

Dans les titres, indiquer pour les corps étudiés leur formule brute, afin de permettre l'établissement d'un répertoire par formule.

Pour les analyses, donner uniquement les résultats en pour cent, sans le détail des pesées, sauf raisons particulières.

EXEMPLE :

$C_{11}H_{11}O_2N_2$	Calc.	C 73.95	H 5.63	N 8.09	P. Mo. 5 150		
	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 (3 francs de timbres ou un coupon réponse international) et en général pour tout ce qui concerne l'Administration de la Société, s'adresser au SECRÉTAIRE GÉNÉRAL de la Société Chimique, M. R. DELABY, 4, avenue de l'Observatoire, Paris (6^e).

Mémoires, résumés des communications faites en séance, tirages à part, s'adresser au RÉDACTEUR EN CHEF de la Société Chimique, G. CHAMPETIER, 11, rue Pierre-Curie, Paris (5^e).

Cotisations, comptabilité, s'adresser au TRÉSORIER de la Société Chimique, 4, avenue de l'Observatoire, Paris (6^e).

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^e);

Soit sous forme de chèque postal (Paris 280-28) portant l'indication : Société Chimique de France, 28, rue Saint-Dominique, Paris (7^e).

Prère de ne pas envoyer de mandats. Il n'est pas délivré de reçu, sauf sur demande spéciale accompagnée du montant du timbre du reçu et des frais d'envoi.

Prère d'éviter à la Société les recouvrements postaux toujours onéreux et qui sont envoyés le 1^{er} février aux membres n'ayant pas acquitté leur cotisation.

Abonnements des personnes étrangères à la Société.

S'adresser aux dépositaires du Bulletin : MASSON et C^{ie}, 120, boulevard Saint-Germain, Paris (6^e). Tarif intérieur: 385 francs. Prix pour l'Etranger : 515 francs (tarif n° 1) et 550 francs (tarif n° 2).

Il n'est plus possible de délivrer des numéros séparés.

Prix de vente des publications de la Société Chimique de France (Port en sus pour l'étranger).

ANNÉES DU BULLETIN	VOLUME DES CONFÉRENCES		VOLUME DU CINQUANTAIRE (1908)		
	Aux membres de la Société	Aux personnes étrangères à la Société	Aux membres de la Société	Aux personnes étrangères à la Société	
Années antérieures à 1943.....	440 fr.	515 fr.	1893-1900.....	20 fr. 25 fr.	
Certains années ne peuvent être fournies qu'aux acheteurs d'une décennie ou d'une collection.			1920-21.....	55 65	
			1922.....	55 65	
			1923.....	55 65	
			1924.....	55 65	
			1925-26.....	65 75	
			1927-28.....	105 125	
			1929-30-31-32.....	105 125	
			1933-34-35.....	125 150	
TABLES			1936-37-38.....	125 150	
			Collection complète.....	520 620	
Série I. (1858-1874).	chaque série... 65 fr.	75 fr.	VOLUME DU CINQUANTAIRE (1908) renfermant 40 portraits, en héliogravure, des anciens présidents et secrétaires généraux.		
Série II. (1875-1888).					
Série III. (1889-1898).	ensemble. 200	240			210 fr. 250 fr.
Série IV. (1899-1906).					
Série IV. (1907-1916)	530	620			
Série IV. (1917-1926)	470	550			
Série IV. (1927-1933)	640	750			
Collection complète.....	1.550	1.800			