



# BULLETIN

DE LA

# SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

---

## MÉMOIRES

---

Secrétaire général de la Société :

**R. DELABY,**

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

Rédacteur en chef du Bulletin

**G. CHAMPETIER,**

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

### COMMISSION D'IMPRESSION :

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

---

*Ce numéro contient :*

Procès-verbaux des séances de la Société..... p. 289 à 292  
Mémoires (sommaire au verso)..... p. 293 à 384

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

---

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

## SOMMAIRE DU N° 7-8

---

Extraits des Procès-verbaux des séances.....	289
<b>MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE</b>	
BAUDART (Pierre). Synthèse totale de l'acide linoléique.....	336
BÉNARD (Jacques). Sur une nouvelle méthode d'étude aux rayons X des couches oxydées.....	327
BOUTARIC (A.) et ANGLADE (M <sup>me</sup> ). Variation de la densité optique au cours de la neutralisation progressive de certains hydrosols à réaction acide.....	359
BUU-HOÏ. Condensation de l'anhydride homophtalique avec les phénols.....	338
BUU-HOÏ et CAGNIANT (Paul). Contribution à l'étude de la réaction de Pfitzinger-Borsche (1 <sup>er</sup> mémoire).....	343
BUU-HOÏ et CAGNIANT (Paul). Clivage et migrations des radicaux tertio-butyles au cours des réactions chimiques. IV. — Sur le comportement de certains dérivés du <i>m</i> -tertio-butyl-toluène et du <i>p</i> -tertio-butyl-phénol vis-à-vis de Cl <sub>3</sub> Al.....	349
CARRIÈRE (Émile) et RAYNAUD (Albert). Remarques sur les hydroxydes de cuivre et d'aluminium et sur la formule de l'hydroxyde cuivreux.....	331
CORNUBERT (R.), ANZIANI (Pierre) et MORELLE (Guy). Contribution à l'étude de la stéréochimie cyclanique (13 <sup>e</sup> mém.). Polybenzyl-cyclopentanones.....	299
DELÉPINE (Marcel). Sur quelques complexes des di-imines de la méthyl-2 amino-4 méthylal-5 pyrimidine.....	312
DELÉPINE (Marcel) et CHÉRITAT (Roland). Sur le dédoublement de la propylène-diamine; emploi de diimines comme test.....	320
DUCASSE (J.). Action du propanal sur l'éthylate de sodium. Édification d'un squelette pyranique.....	333
DUVAL (Cl.) et LECOMTE (J.). Sur la structure des dithionates métalliques. Modes de vibration et spectres d'absorption infrarouges..	376
LEMAN (A.) Dosage du glucose par acétylation pyridinique.....	354
MENTZER (Ch.) et MEUNIER (P.). Sur une méthode générale de synthèse des chromones substituées en 3.....	302
PAUL (R.) et NORMANT (H.). Recherches sur les alcools $\gamma$ -éthyléniques. — II. Cyclisation et déshydratation du pentène-4-ol-1...	365
PIERRON (Paul). Étude de la précipitation du sulfate de baryum en présence de l'ion phosphorique.....	323
RAOUL (Y.) et MEUNIER (P.). Un appareil permettant la distillation dite moléculaire au Laboratoire.....	368
RUMPF (P.). L'électrochimie des sels complexes de carbénium. II. Quelques remarques à propos du (diméthylamino-4'-biphényl)-diphénylcarbinol.....	293
TIAN (Albert). Recherches sur l'action du champ centrifuge sur les solutions vraies.....	305
VAVON (G.) et DÉCOMBE (J.). L'empêchement stérique et l'action des composés organo-magnésiens sur les chlorures d'acides.....	373

## EXTRAITS DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 23 JUIN 1944.

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

Le procès-verbal de la séance précédente est adopté.

Sont nommés Membres de la Société :

MM. VINCENT et BIOCHE.

Est présenté pour être nommé Membre:

M. F. GUICHARD, Pharmacien Colonel, Professeur à l'École d'application du Service de Santé des troupes coloniales. Institut national d'Agronomie coloniale, avenue de la Belle-Gabrielle, Nogent-sur-Marne, présenté par M<sup>lle</sup> FRANÇOIS et M. JANOT.

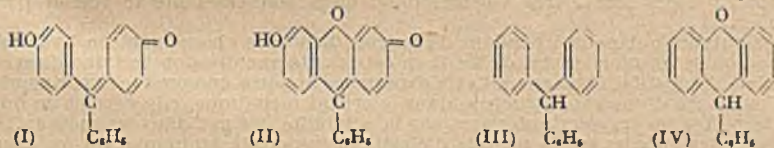
Le pli cacheté n° 902 a été déposé le 23 juin par M. le chanoine PALFRAY.

Sur la nature de l'isomérisie des trois formes tautomères des résorcine-benzéines;  
par M<sup>mo</sup> RAMART.  
(14.5.1944).

L'analyse spectrale de la résorcine-benzéine et de ses dérivés a montré que ces composés peuvent, comme les benzaurines et les phtaléines, prendre trois formes colorées en lumière visible transformables les unes en les autres réversiblement (soient A, B, B' ces formes). La différence de structure entre ces trois isomères ne peut être expliquée par les formules ordinaires.

L'étude comparée du comportement spectral de la benzaurine (I), de la résorcine-benzéine (II) et de leurs dérivés a donné des renseignements importants en ce qui concerne la nature de l'isomérisie entre A, B, B'.

Cette étude a, par ailleurs, permis de connaître l'influence exercée, sur l'absorption et sur l'équilibre des tautomères dans divers solvants, par la présence de l'O pontal.



D'après ce que l'on connaît des modifications d'absorption provoquées par les interactions des chromophores présents dans une molécule, on pouvait prévoir que l'introduction d'un O pontal entre deux des noyaux du triphénylméthane (III) provoquerait un fort effet bathochrome et une augmentation de l'intensité d'absorption.

C'est effectivement ce que j'ai constaté. Les bandes d'absorption du phényl-xanthène (IV) sont situées beaucoup plus près du rouge et ont une intensité d'absorption plus élevée que celles du triphénylméthane. Enfin il y a lieu de souligner que la première bande de (II) est plus étroite que celle de (I).

Si l'on compare les spectres de chacune des formes A, B, B' de la benzaurine à ceux des tautomères de la résorcine-benzéine, on constate que :

1° L'allure générale des bandes d'absorption des formes B et B' est sensiblement la même pour (I) et pour (II) ;

2° Quand on passe de (I) à (II), la bande visible de A subit un déplacement important vers le rouge (ce qui est entièrement conforme à ce que l'on pouvait prévoir) et elle devient plus étroite ;

3° Par contre, les bandes d'absorption de B et de B' de la résorcine-benzéine se trouvent fortement déplacées vers les courtes longueurs d'onde par rapport à celles de la benzaurine.

Ces résultats apportent un nouvel argument important en faveur de l'hypothèse que j'avais émise, à la suite de recherches faites sur le comportement spectral des benzaurines et des phtaléines. J'avais pensé que la différence de structure entre A, B, B', tient à ce que le dispositif électronique du carbone central n'est

pas le même dans chacune de ces formes, comme c'est le cas pour les deux variétés de carbone.

L'examen des spectres de A des benzaurines et des phtaléines m'avait conduit à attribuer aux corps qui se trouvent sous cette forme la structure quinoïde par laquelle on les représente ordinairement. Le fait que l'introduction de l'O pontal provoque, dans le cas de A, l'effet normal d'une telle substitution confirme cette conception.

Enfin le comportement spectral anormal de B et de B' indique que leur absorption n'est pas influencée par la substitution. Ceci s'explique si l'on admet que l'apparition de la couleur dans ces molécules est due à un état particulier du carbone central, et non au couplage des chromophores présents.

*Sur les variations du potentiel d'électrode du palladium hydrogéné ;*  
par M. Jacques BÉNARD.  
(15.5.1944).

Dans une précédente communication l'auteur a étudié en collaboration avec MM. A. MICHEL et G. CHAUDRON les modifications de structure cristalline qui se produisent dans un fil de palladium chargé d'hydrogène par électrolyse à la température ordinaire, et la stabilité des phases qui prennent naissance dans cette opération.

Il se propose de montrer ici comment la mesure du potentiel d'une électrode de palladium en cours de chargement et de désorption permet de suivre à chaque instant les variations mêmes faibles de la concentration superficielle du métal en hydrogène, et dans quelle mesure elle confirme les précédents résultats. Au point de vue électrochimique, cette méthode indique les conditions dans lesquelles une électrode de palladium peut se comporter comme une électrode d'hydrogène. L'auteur en poursuit l'application à d'autres métaux doués d'un moindre pouvoir de dissolution vis-à-vis de l'hydrogène (platine, fer, etc...).

*Mise en évidence par chargement en hydrogène d'une sous-structure (structure mosaïque) du fer.*  
par MM. Georges CHAUDRON et Léon MOREAU.  
(15.5.1944).

On suppose depuis DARWIN (1922) que les cristaux, quel que soit leur volume, seraient constitués par la juxtaposition de petits blocs où la structure cristalline est parfaite. Les dimensions de ces petits blocs seraient telles qu'ils se trouveraient à la limite extrême de l'observation au microscope et en même temps ils seraient beaucoup trop gros pour être décelés aux rayons X (de l'ordre de  $10^{-4}$  cm, soit 10.000 distances réticulaires). Dans le métal ordinaire bien recuit l'orientation de ces petits blocs serait très voisine, donc dans son ensemble le réseau paraît régulier.

Les auteurs ont poussé pendant de longues heures le chargement en hydrogène cathodique d'un monocristal de fer, il en est résulté une division très fine du cristal visible à l'objectif à immersion. Cette expérience apporte une preuve expérimentale de l'existence d'une sous-structure dans le cristal métallique, elle permet en outre d'interpréter les travaux antérieurs sur la solubilité des gaz dans les métaux. Les mesures des auteurs sur le module d'élasticité (propriété atomique) du fer chargé d'hydrogène montrent que la saturation du réseau est obtenue pour des très faibles teneurs en gaz. L'autre partie des gaz absorbés par le métal, beaucoup plus importante, se trouve donc dans les vides intermosaïques.

*Application des spectres d'absorption infra-rouge à l'étude de la structure de l'ion  $N_6^-$  des azotures métalliques.*  
par M<sup>lle</sup> A. DELAY, MM. Cl. DUVAL et J. LECOMTE.  
(15.5.1944).

Les auteurs donnent d'abord un certain nombre d'arguments physiques pour montrer que la formule triangulaire  $\begin{matrix} N \\ \parallel \\ N > N \\ \parallel \\ N \end{matrix}$  n'est plus admissible.

A l'aide de trois spectromètres, ils ont déterminé les régions d'absorption infra-rouge de 6 azotures métalliques, en particulier, ils ont mesuré la position de la vibration  $\nu_2$ , se trouvant dans une région inexplorée jusqu'ici pour ces composés. Enfin, ils trouvent que les azotures étudiés sont constitués par un mélange de deux formes moléculaires en résonance dont ils discutent la structure.

*Remarques sur la vitesse d'hydrolyse des acides acétiques halogénés ;*  
par P. LAURENT et S. LENOIR.  
(7.6.1944).

P. CRISTOL, C. BENEZECH et L. MERZER (*Bull. Soc. Chim.*, 1944, 11, 54) ont mesuré la vitesse de l'hydrolyse des acides acétiques halogénés en milieu très

alcalin à la température d'ébullition du milieu. Ils concluent que la réaction est du premier ordre si la concentration en soude ne change pas. On a ainsi :

$$\frac{dx}{dt} = K \times C_{\text{CH}_2\text{X-COOH}}$$

Ils ajoutent : « L'expérience montre que si C désigne la concentration en soude exprimée en normalités et A une constante, on peut écrire » :  $K = AC$

Ils en tirent de très intéressantes conséquences mathématiques mais n'interprètent pas la valeur de la constante A.

Nos résultats relatifs à l'hydrolyse de l'acide  $\alpha$  bromo-propionique (*C. R. Soc. Physique Biologique de France*, 1943, XVII, n° 62) permettent une interprétation facile et constante.

Nous avons trouvé que pour des pH inférieurs à 13 la vitesse de l'hydrolyse se fait à deux allures différentes mais reste indépendante de la concentration en ions OH; par contre, pour les pH plus élevés, la vitesse devient proportionnelle à la concentration en ions OH. La réaction, tout en gardant une allure monomoléculaire, devient ainsi bimoléculaire de fait.

Cette même conclusion peut s'appliquer aux résultats de CRISTOL et de ses collaborateurs.

Aux concentrations auxquelles ils opèrent, on observe une réaction pseudo-mono-moléculaire et on peut écrire, en conservant leur notations :

$$\frac{dx}{dt} = K \times C_{\text{CH}_2\text{X-COOH}} = A \times C_{\text{HONa}} \times C_{\text{CH}_2\text{X-COOH}}$$

A représente ainsi en réalité le coefficient de vitesse de la réaction bimoléculaire.

### Société chimique de France. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 18 DÉCEMBRE 1943.

Présidence de M. PRETTRE, Président.

Sur des amines comprenant un reste anisyle.

MM. DŒUVRE et CHERVET ont préparé deux amines de ce type afin d'en examiner l'activité capillaire.

La (*p*-méthoxy-phényl)-1 propanamine ( $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$ ) $\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ , a été obtenue par le processus suivant : l'aldéhyde anisique traité par  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  donne un alcool secondaire qui, sous l'effet de  $\text{CrO}_3$ , en milieu acétique, est transformé en la cétone correspondante; cette dernière, chauffée avec du formiate d'ammonium, fournit l'amine attendue ayant les constantes suivantes :  $E_{b,11} = 130^\circ$ ;  $d_4^{15} = 1,031$ ; tension superficielle  $\gamma_{11} = 39$  dyn/cm. En solution aqueuse à 1 0/00 la tension superficielle à 17° marque 61 dyn/cm, ce qui montre l'effet d'une activité capillaire modérée.

La (*p*-méthoxy-phényl)-1 butanamine-3, ( $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$ ) $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_3$ , provient, elle aussi, de l'aldéhyde anisique qui, condensé avec l'acétone, engendre l'ansylacétone et, cette dernière cétone réduite par l'hydrogène, en présence de nickel de Raney, fournit l'ansylacétone. Celle-ci, chauffée avec de la méthylamine, vers 180°, pendant plusieurs heures, conduit à l'amine dont les constantes sont :  $E_{b,11} = 145^\circ-148^\circ$ ;  $d_4^{15} = 0,995$ ;  $n_D^{15} = 1,5236$ ; chlorhydrate,  $F = 138^\circ$ ; dérivé benzoylé,  $F = 93^\circ$ . Une solution aqueuse à 0,5 0/00 indique, à 17°, une tension superficielle de 70 dyn/cm; cette deuxième amine manifeste une activité capillaire faible.

La dispersion spécifique relative,  $10_s(n_F - n_C)/(n_C - 1)$ , atteint, par suite de la présence d'un noyau aromatique, pour la première amine, la valeur : 304, pour la seconde : 287, tandis que pour les amines aliphatiques saturées, elle ne dépasse guère la valeur moyenne : 185.

Sur la benzène-sulfonylation de l'hexaméthylène-tétramine.

MM. J. LICHTENBERGER et L. MARTIN communiquent ce qui suit :

Après reprise de travaux antérieurs concernant l'action du benzène-sulfochlorure sur l'hexaméthylène-tétramine (J. LICHTENBERGER et E. HUG, *Bull.*, 1930, 47, 247; E. HUG, *Bull.*, 1934, 1, 1004), il a été constaté que, dans des conditions opératoires convenables, en traitant une solution aqueuse concentrée d'hexaméthylène-tétramine, à température ordinaire et sous bonne agitation, par le sulfochlorure ajouté

goutte à goutte, l'on obtient comme premier terme de réaction la di-benzène-sulfonyl-pentaméthylène-tétramine ( $\text{CH}_2)_5\text{N}_4(\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , paillettes hexagonales, fondant, avec décomposition, après recristallisation dans le chloroforme, à 228°-230°. Par hydrolyse acide ménagée, ce dérivé se scinde en régénérant 5 mol de formaldéhyde, 2 mol d'ammoniac et 2 mol de benzène sulfonamide, ces dernières correspondant à la moitié de l'azote total sur laquelle sont fixés les restes benzène-sulfonylés; une hydrolyse acide poussée libère la totalité de l'azote sous forme d'ammoniac. Par action ultérieure d'un mélange d'acide sulfurique et d'acide acétique (40 p : 60 p en vol.) le dérivé pentaméthylénique en question se transforme en tri-benzène-sulfonyl-triméthylène-triamine ( $\text{C}_6\text{H}_5-\text{SO}_2-\text{N}=\text{CH}_2)_3$  crist. en aiguilles :  $F = 217^\circ$ ; une hydrolyse acide poussée, le scinde quantitativement en formaldéhyde, ammoniac et acide benzène-sulfonique. La composition centésimale ne laisse, d'autre part, aucun doute sur l'individualité de ces deux dérivés.

Par ailleurs, d'autres sulfochlorures ont été engagés dans une réaction parallèle : le *p*-chlorobenzène-sulfochlorure, le  $\beta$ -naphthalène-sulfochlorure et le *p*-toluène-sulfochlorure; tous trois ont conduit aux dérivés pentaméthyléniques correspondants :  $(\text{CH}_2)_5\text{N}_4(\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}.p)_2$ ,  $F = 245^\circ$ ;  $(\text{CH}_2)_5\text{N}_4(\text{SO}_2-\text{C}_{10}\text{H}_7.\beta)_2$ ,  $F = 235^\circ$ ;  $(\text{CH}_2)_5\text{N}_4(\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3.p)_2$ ,  $F = 235^\circ$ .

Le passage de ces trois dérivés aux dérivés triméthylène-triaminés correspondants par action du mélange sulfurique-acétique précité, n'a toutefois réussi de façon absolument nette que dans le cas du premier d'entre eux, et a fourni :



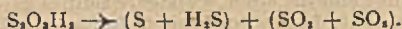
Le benzyl-sulfochlorure et le méthane-sulfochlorure n'ont, jusqu'ici, pas donné lieu à formation des produits correspondants, l'hydrolyse de ces produits, par l'eau, paraissant procéder plus rapidement que leur action sur l'hexaméthylène-tétramine.

Les dérivés pentaméthylène-tétraminés précités viennent prendre leur place à côté du petit nombre de dérivés du même genre déjà décrits (dinitroso-, dichloro-, diacétyl- et *bis*-aryldiazo-pentaméthylène-tétramines); ils confirment, à côté d'eux, le fait que l'hydrolyse de l'hexaméthylène-tétramine en solution peu acide, fournit, comme premier terme de dégradation et par perte d'une seule molécule de formaldéhyde, la pentaméthylène-tétramine  $(\text{CH}_2)_5\text{N}_4\text{H}_4$ , base secondaire non isolée en elle-même; mais susceptible d'être captée par les réactifs courants du groupe  $-\text{NH}_2$ ; cette base existerait peut-être transitoirement dans le milieu, en tant que cation bivalent  $[(\text{CH}_2)_5\text{N}_4\text{H}_4]^{2+}$ , ainsi que l'a supposé Russo (*Gazette*, 1914, 44, 1-16), à l'occasion d'une étude cinétique sur l'hydrolyse des sels d'hexaméthylène-tétramine.

*Une microméthode spécifique de dosage des thiosulfates  
(avec une application au dosage du soufre libre colloïdal).*

MM. Claude FROMAGEOT et Antonin ROYER exposent ce qui suit :

La méthode de dosage des thiosulfates présentée ici s'applique au dosage dans des milieux complexes, tels que les liquides biologiques ou les purées d'organes susceptibles de contenir, en plus ou moins grande proportion, des groupements réducteurs divers, réagissant sur l'iode, et rendant, par conséquent, le titrage des thiosulfates, par la méthode iodométrique classique, fort incertain, même si l'on utilise des témoins. Le principe de la méthode en question est le suivant : après élimination des sulfures et des mercaptans éventuellement présents par des sels de Zn et de Cd, on traite la solution à analyser par un acide à l'ébullition. Dans ces conditions, les thiosulfates se décomposent suivant la réaction globale :



Un dispositif convenable permet de recueillir séparément S d'une part et  $\text{H}_2\text{S}$ , d'autre part; on titre  $\text{H}_2\text{S}$  par les moyens habituels. On transforme S en  $\text{H}_2\text{S}$  par hydrogénation catalytique, puis on titre cette deuxième fraction de  $\text{H}_2\text{S}$ . La somme des deux valeurs trouvées pour  $\text{H}_2\text{S}$  correspond (à la précision du dosage près) à la moitié du soufre contenu dans le thiosulfate à doser. La méthode s'applique à des quantités de soufre des thiosulfates comprises entre 50 et 10.000  $\gamma$ . Elle est précise à plus ou moins 3 0/0.

Une légère modification permet de l'appliquer au dosage du soufre libre colloïdal. Il est alors possible de doser dans le même échantillon, successivement les thiosulfates, le soufre colloïdal libre et les sulfures.

*Composition du Bureau pour l'année 1944 :*

Président: M. J. LICHTENBERGER.  
Vice-Présidents: MM. J. COLONGE et BARBIÈRE.  
Secrétaire: M. PARIS.  
Trésorier: M. PIERRON.

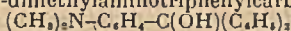
## MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 42. — L'électrochimie des sels complexes de carbénium. II. Quelques remarques à propos du (diméthylamino-4'-biphényl)-diphénylcarbinol; par P. RUMPF (13.10.43).

Une évaluation des constantes de dissociation de ce carbinol permet d'expliquer son comportement dans l'eau et dans l'acide acétique cristallisable. Pour le vérifier, il suffit de discuter, dans ce cas particulier, les diverses relations auxquelles obéissent les équilibres d'ionisation entre les formes colorées et les formes incolores d'un carbinol monoaminé.

Indications sommaires sur les polyaminocarbinols. Condition à laquelle doivent satisfaire les constantes de dissociation d'un carbinol diaminé pour que ses sels soient des colorants.

Morton et Wood (1) ont préparé le carbinol  $p'$ -( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C(OH)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> et constaté qu'il fournit des sels incolores en milieu acide dilué, alors que, dans les mêmes conditions, le  $p$ -diméthylaminotriphénylcarbinol



se comporte un peu comme les colorants polyaminés, en donnant des solutions orangées. Contrairement à l'opinion exprimée par les auteurs, ce résultat est parfaitement conforme aux prévisions de la théorie électrochimique des sels complexes de carbénium (2), d'après laquelle, dans la série des aminotriarylméthanés, la coloration est due au passage du carbone central à l'état ionogène, les propriétés basiques de cet atome étant renforcées par la présence de fonctions amine en *para* sur les noyaux aromatiques. Pour le démontrer, calculons les diverses constantes de dissociation du carbinol en question, aussi exactement que le permettent les données numériques dont nous disposons.

*Relations générales.* — Selon le système de notations adopté dans un travail antérieur (2, p. 387-389), je désignerai par N, la molécule neutre; par A<sup>+</sup>, l'ion ammonium ( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>N<sup>+</sup>H-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C(OH)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>; par C<sup>+</sup>, l'ion carbénium ( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C<sup>+</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>; par A<sup>+</sup>C<sup>+</sup> ou C<sup>+</sup>A<sup>+</sup>, l'ion double ( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>N<sup>+</sup>H-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C<sup>+</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>;

par I<sub>A</sub><sup>+</sup>, I<sub>C</sub><sup>+</sup>, et I<sub>A<sup>+</sup>C<sup>+</sup></sub> les coefficients d'ionisation,  $\frac{[\text{A}^+]}{[\text{N}]}$ ,  $\frac{[\text{C}^+]}{[\text{N}]}$  et  $\frac{[\text{A}^+\text{C}^+]}{[\text{N}]}$ ; par K<sub>C<sup>+</sup></sub>, la constante de dissociation basique du groupement carbinol,  $\frac{[\text{C}^+][\text{HO}^-]}{[\text{N}]}$ ; par K<sub>HA<sup>+</sup></sub>, la constante de dissociation de l'ion A<sup>+</sup>,  $\frac{[\text{N}][\text{H}^+]}{[\text{A}^+]}$ ; par K<sub>HC<sup>+</sup>A<sup>+</sup></sub>, celle de la fonction ammonium de l'ion double,  $\frac{[\text{C}^+][\text{H}^+]}{[\text{C}^+\text{A}^+]}$ ; par K<sub>A<sup>+</sup>C<sup>+</sup></sub>, la constante de dissociation basique du groupement carbinol de A<sup>+</sup>,  $\frac{[\text{A}^+\text{C}^+][\text{HO}^-]}{[\text{A}^+]}$ .

On a immédiatement :

$$I_{\text{A}^+} = \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{HA}^+}} \quad (I)$$

$$I_{\text{C}^+} = \frac{K_{\text{C}^+}}{[\text{HO}^-]} \quad \text{Or } [\text{HO}^-] = \frac{10^{-14}[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}^+]}, \text{ à } 25^\circ,$$

si on pose  $[\text{H}_2\text{O}] = 1$  pour l'eau pure et les solutions diluées.

$$\text{D'où : } I_{\text{C}^+} = \frac{K_{\text{C}^+} \cdot [\text{H}^+]}{10^{-14} \cdot [\text{H}_2\text{O}]} \quad (II)$$

$$\text{De même : } I_{\text{A}^+\text{C}^+} = \frac{K_{\text{A}^+\text{C}^+} \cdot [\text{A}^+]}{[\text{HO}^-] \cdot [\text{N}]} = \frac{K_{\text{A}^+\text{C}^+} \cdot [\text{H}^+]^2}{10^{-14} \cdot [\text{H}_2\text{O}] \cdot K_{\text{HA}^+}} \quad (III)$$

et, en permutant l'ionisation des deux groupements, ce qui conduit à la formation du même ion double :

$$I_{\text{C}^+\text{A}^+} \equiv I_{\text{A}^+\text{C}^+} = \frac{K_{\text{C}^+} \cdot [\text{H}^+]^2}{10^{-14} \cdot [\text{H}_2\text{O}] \cdot K_{\text{HC}^+\text{A}^+}} \quad (IV)$$

Ces résultats montrent que :

$$\frac{K_{\text{A}^+\text{C}^+}}{K_{\text{C}^+}} = \frac{K_{\text{HA}^+}}{K_{\text{HC}^+\text{A}^+}} \quad \text{Soit } 10^4 \text{ la valeur commune de ces deux rapports.} \quad (V)$$

Si une molécule possède une fonction amine et une fonction carbinol, l'ionisation de chacune de ces deux fonctions multiplie par le même facteur la basicité de la seconde (les basicités étant proportionnelles à  $K_C^+$ , à  $\frac{1}{K_{III}^+}$ , etc.). L'expérience montre que ce facteur  $10^A$  est toujours  $\leq 1$ .

Les constantes de dissociation du (diméthylamino-4'-biphényl)-diphénylcarbinol. — En attendant que les produits préparés par Morton et Wood puissent être soumis à une étude électrochimique directe qui serait d'ailleurs fort instructive, quelques raisonnements par analogie, sur les constantes qui viennent d'être définies, fournissent une idée suffisante de leur ordre de grandeur dans le cas particulier du (diméthylamino-4'-biphényl)-diphénylcarbinol.

Lund (3) a mesuré la constante de dissociation du *p-p'-p''*-triméthoxytriphenylcarbinol:  $K_C^+ = 10^{-15,77}$ , à 25°, en solution aqueuse diluée. D'après Baeyer et Villiger (4), le triphénylcarbinol non substitué serait environ 300 fois (286 fois) moins basique; d'où  $K_C^+ = 10^{-18,2}$ , ce qui donne pour les biphenyl-diphénylcarbinol, di-biphényl-phénylcarbinol et tri-biphénylcarbinol (respectivement 3, 5 et 7 fois plus basiques, suivant Ziegler et Boye (5) auxquels se réfèrent Morton et Wood):  $K_C^+ = 10^{-17,75}$ ,  $10^{-17,5}$  et  $10^{-17,4}$ .

D'après les auteurs américains, le transfert d'influence électrochimique à travers deux phényles s'effectue de telle sorte que, dans les conditions comparables où ils se sont placés, le rapport entre les quantités d'acide sulfurique nécessaires pour faire apparaître, en milieu acétique, la coloration du tri-biphénylcarbinol et celle de son dérivé triméthoxylé (*p-p'-p''*-tri-*p*-anisyl-triphenylcarbinol) est voisin de 100, comme pour la paire triphénylcarbinol et tri-biphénylcarbinol. On peut donc admettre que, dans les deux cas, le rapport des constantes de dissociation est du même ordre de grandeur, soit, comme nous venons de le voir, égal à 7 environ. D'où, pour le trianisyltriphenylcarbinol:  $K_C^+ = 10^{-16,55}$ . Ainsi, l'introduction en *para* de trois méthoxyyles, séparés chacun du carbone central par l'un des trois doubles noyaux biphenyle, a sensiblement même action, sur la basicité de ce carbone, que la fixation d'un seul méthoxyle séparé par un noyau simple phényle: multiplication de  $K_C^+$  par 6,3 d'après Baeyer et Villiger. La loi exponentielle approchée de Baeyer, valable pour ces carbinols halochromes faiblement basiques, permet de déduire du résultat précédent qu'un seul méthoxyle *a*, dans le premier cas, une influence électrochimique à peu près égale à la racine cubique de celle qu'il exerce dans le second cas.

A titre de contrôle, comparons maintenant l'influence d'un deuxième groupement  $-NH_2$ , en *para*, sur la basicité des fonctions amine de l'aniline et de l'amino-4-biphényle. Le rapport

$$R = \frac{\text{Constante de dissociation de l'ion anilinium}}{\text{Constante de dissociation de l'ion } p\text{-aminophénylammonium}}$$

est, à 18° (6) (7):

$$\frac{10^{-4,68}}{10^{-6,25} + \log.2 (*)} = 10^{1,27}$$

à un facteur  $10^{0,05}$  près, car les valeurs des  $pK_H$  thermodynamiques, résultats de mesures et de calculs de correction effectués par des auteurs différents, ne peuvent guère être considérées comme comparables à moins de 0,02 ou 0,03 unité près.

Dans le cas de l'amino-4-biphényle et de la benzidine, à 20°, on a, sous la même réserve (6) (9):

$$R' = \frac{10^{-1,33}}{10^{-4,99} (**) + \log.2} = 10^{0,36}.$$

Nous trouvons ici:

$$R = R'^{3,52}$$

Pour les deux exemples considérés,  $\log R/\log R'$  est du même ordre de grandeur. Le transfert de basicité à travers  $-C_6H_4-C_6H_4-$  est au plus égal à la racine cubique du transfert à travers  $-C_6H_5-$ .

On commence aujourd'hui à connaître les multiples facteurs qui admettent pour résultante l'influence exercée par un ou par plusieurs atomes sur diverses propriétés et en particulier sur la constante de dissociation d'un groupement

(\*) Correction statistique, introduite par Wegscheider (8) pour les diacides et applicable aussi dans le cas des ions ammonium des diamines. Cette correction est destinée à tenir compte de la différence entre la basicité de la diamine (valeur expérimentale de la première constante de dissociation) et la basicité réelle de chacun de ses deux groupements ionogènes identiques. Lorsque les constantes de dissociation sont déterminées par électrométrie, le terme correctif de Wegscheider,  $\log. 2$ , intervient seul, si on peut négliger la concentration des ions divalents formés au milieu du titrage de la première fonction. 11



appartenant à une même molécule. L'effet de polarités alternées A se transmet de proche en proche le long d'une chaîne intercalaire quelconque; il a été entrevu par Ebert (11) qui l'a distingué de ce qu'on appelle maintenant l'effet de champ F, action électrostatique à travers la molécule et le solvant, déjà étudiée par Bjerrum (12). De nombreux chercheurs (voir notamment 7) ont démontré l'existence d'un troisième effet: Eistert a clairement défini cet effet électromère E qui intervient lorsque des groupements influencés et influençant peuvent entrer en jeu dans une mésomérie (13). Il y a lieu aussi d'envisager parfois des phénomènes purement stériques.

A, F, E, etc..., agissent chacun selon leurs lois propres, en fonction de la structure de l'édifice moléculaire et de la distance; leurs importances relatives diffèrent dans chaque cas particulier. Nous ne pouvions donc *a priori* espérer trouver une valeur constante pour les rapports  $\log R/\log R'$  qui envisagent l'ensemble des interactions A, F, E, etc..., exercées et subies par des groupements quelconques, intervenant deux à deux de part et d'autre des deux systèmes aromatiques considérés.

L'accord précédent n'en est que plus remarquable. Il indique un certain parallélisme entre les actions basifiantes de  $\text{CH}_3\text{O}^-$  et celles de  $\text{H}_2\text{N}^-$  sur les fonctions carbinol et amine, parallélisme dû vraisemblablement à une prépondérance de l'effet E.

Quoi qu'il en soit, il est légitime d'appliquer ce résultat, purement expérimental, au cas tout à fait analogue des deux carbinols diméthylaminés en *para*. Pour le diméthylaminotriphénylcarbinol, en attendant le résultat d'une mesure directe (\*\*), les valeurs des constantes de dissociation de colorants déjà étudiés (2) (14) permettent de prévoir que  $K_C^+$  est très voisin de  $10^{-14}$ . La comparaison avec le triphénylcarbinol donne  $R \neq 10^{7.2}$ . D'où  $R' \neq 10^{2.4}$ , ce qui fournit, pour le carbinol diméthylaminobiphénylé:  $K_C^+ \neq 10^{-17.75}$ .  $10^{3.4} = 10^{-15.35}$ .

La présence du groupement  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}-\text{OH}$ , en *para* par rapport à  $-\text{NR}_2$  sur un noyau benzénique, modifie très peu la dissociation de cette fonction amine (2, p. 416-417): on peut *a fortiori* négliger cette influence de part et d'autre du groupement biphényle et prendre, pour  $K_{\text{HA}^+}$  du carbinol de Morton et Wood, la constante de dissociation de l'ion 4-biphényl-diméthylammonium, c'est-à-dire  $10^{-4.75}$  environ, puisque les valeurs indiquées dans la littérature (6) pour l'amino-4-biphényle, l'aniline et la diméthylaniline sont respectivement, à 25°:  $10^{-4.27}$ ,  $10^{-4.58}$  et  $10^{-5.06}$ .

Le (diméthylamino-4'-biphényl)-diphénylcarbinol en solution aqueuse. — Nous avons maintenant les données nécessaires pour comprendre les propriétés de ce carbinol.

D'après les relations (I) et (II),

$$\frac{[\text{C}^+]}{[\text{A}^+]} = \frac{I_C^+}{I_A^+} = \frac{K_C^+ \cdot K_{\text{HA}^+}}{10^{-14} \cdot [\text{H}_2\text{O}]} \text{ soit, environ, } \frac{10^{-6.40}}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad (\text{VI})$$

quel que soit le pH.

Dans un acide dilué où  $[\text{H}_2\text{O}] \neq 1$ , la proportion d'ions carbénium colorés, par rapport aux ions ammonium incolores, est de l'ordre du millionième. Le rapport précédent est beaucoup plus voisin de 1 (\*) pour le *p*-diméthylaminotriphénylcarbinol qui fournit effectivement des sels colorés en solution aqueuse.

On a, d'autre part, d'après les relations (III), (V) et (I):

$$\frac{[\text{C}^+\text{A}^+]}{[\text{A}^+]} = \frac{K_C^+ \cdot 10^{\Delta} \cdot [\text{H}^+]}{10^{-14} \cdot [\text{H}_2\text{O}]} \text{ soit ici } \frac{10^{-1.35+\Delta} \cdot [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad (\text{VII})$$

Comme nous le verrons plus loin,  $\Delta$ , toujours négatif, est, en valeur absolue, plus grand que R', donc égal à plusieurs unités. Il en résulte que les ions divalents

en est bien ainsi pour la *p*-phénylène-diamine. Sinon, la correction totale est comprise entre log. 2 et log. 3 (voir 2, cf. p. 407 en note, et 10).

(\*\*) La valeur  $10^{-5.09}$ , fournie par Prideaux et Parkinson, représente le résultat brut d'une extrapolation, pour l'eau pure, des pH observés, dans divers milieux hydro-alcooliques, après addition de 0,02 molécule d'acide chlorhydrique et de 0,04 molécule de benzidine par litre. Pour tenir compte du fait que les valeurs approchées expérimentales des première et seconde constantes de dissociation sont peu différentes, j'ai ajouté à l'exposant le terme correctif + 0,07, calculé à l'aide de la relation rigoureuse indiquée par Auerbach et Smolczyk (10, p. 83). Enfin, la correction d'activité, que Prideaux et Parkinson paraissent avoir négligée, a été effectuée de manière à rendre la constante de dissociation comparable à la valeur adoptée par Hall et Sprinkle pour l'amino-4-biphényle.

(\*\*\*) Une étude approfondie du *p*-diméthylaminotriphénylcarbinol et du vert malachite est actuellement en cours au laboratoire. Elle sera étendue ensuite au violet cristallisé, à la fuchsine et à quelques dérivés bromés, sulfonés...

(\*) Approximativement égal à  $10^{-2}$  (mesure directe).

C<sup>+</sup>A<sup>-</sup>, colorés eux aussi, n'apparaîtraient en solution aqueuse que pour des  $pH$  fortement négatifs, condition irréalisable si l'acide est dilué.

Ainsi s'explique l'absence de coloration observée par Morton et Wood.

*Les carbinols dans l'acide acétique.* — Bien que l'électrochimie des solutions non aqueuses ait fait jusqu'ici l'objet de peu de travaux, il est presque toujours possible d'interpréter qualitativement les faits observés. C'est particulièrement facile dans le cas de l'acide acétique cristallisable, grâce aux belles recherches de Hall et de ses collaborateurs (15) qui ont étudié, au moyen de l'électrode à chloranile, le titrage de diverses amines par l'acide perchlorique.

La diméthylaniline se comporte comme une base forte, entièrement ionisée dans le solvant pur : sa courbe de titrage par l'acide perchlorique correspond à des activités de l'ion  $H^+$  encore plus faibles que celles que l'on observe lors de la saturation progressive d'une quantité équimoléculaire d'acétate de sodium. Dans les deux cas, l'acide fort fait reculer l'ionisation des anions acétate, ce qui entraîne une augmentation de l'activité des ions hydrogène, conformément à la relation qui exprime que le produit des activités des ions du milieu est constant :

$$[H^+].[CH_3.CO_2^-] = K.$$

Nous avons expliqué précédemment pourquoi la constante de dissociation de la fonction aromatique tertiaire du carbinol de Morton et Wood est, sans aucun doute, en solution aqueuse, à peine inférieure à celle de la diméthylaniline : dans le solvant acide, la molécule neutre  $N$  sera donc immédiatement remplacée par  $A^+$ .

Par contre, des amines plus difficilement ionisables, telles que la diphenylamine ( $pK_{H_2O} = +0,85$ ), fournissent une courbe de neutralisation normale dans le milieu acétique-perchlorique. Les basicités relatives, déterminées dans ces conditions, suivent assez fidèlement l'ordre des constantes de dissociation mesurée en solution aqueuse. Le diagramme de correspondance, tracé par Hall, indique, pour les divers  $pK_{H_2O}$ , les rapports des activités des ions  $H^+$  dans les milieux acétiques où s'effectue la demi-ionisation des amines correspondantes. C'est ainsi que la demi-ionisation d'une amine, dont le  $pK_H$  serait égal à  $-1$  dans l'eau, exige, dans l'acide acétique, une activité des ions hydrogène égale à  $10^{3,5}$  fois l'activité trouvée pour une solution renfermant, par litre, 0,025 molécule d'acétate de diméthylaniline et 0,025 molécule de perchlorate de diméthylaniline.

Remplaçons cette amine faiblement basique par un carbinol de même constante de dissociation  $10^{-12}$  dans l'eau pure. En milieu acétique, la valeur de  $[H^+]$  correspondant à la demi-ionisation n'est plus, dans ce cas, un invariant mais une fonction de  $[H_2O]$  (relation II). L'écart précédent se trouve plus ou moins compensé par la faible activité de l'hydroxyle, très variable avec les traces d'eau introduites, volontairement ou non, dans le solvant. Mais il résulte des évaluations précédentes que l'activité de l'eau devrait atteindre une valeur extraordinairement faible pour que l'ion  $C^+$  du (diméthylamino-4'-biphényl)-diphénylcarbinol parvienne véritablement à entrer ainsi en compétition avec l'ion  $A^+$ . On ne peut espérer apercevoir la couleur de  $C^+$  que dans des milieux extrêmement déshydratants, tels que l'anhydride acétique et, peut-être, l'acide sulfurique concentré.

Prenons maintenant la solution incolore renfermant des ions  $A^+$ . Ajoutons, comme Morton et Wood, de l'acide perchlorique à 60 0/0 additionné d'un excès d'anhydride acétique :  $[H_2O]$  diminue sous l'influence de l'excès d'anhydride, mais, avant que  $C^+$  ait pu se former aux dépens de  $A^+$ , l'acide fort a fait reculer entièrement l'ionisation des anions acétate libérés lors de la salification de la fonction amine aromatique par le solvant. Les courbes potentiométriques de Hall montrent qu'après introduction d'un équivalent d'acide perchlorique dans la solution acétique d'une amine de basicité comparable à celle de la diméthylaniline, l'activité des ions  $H^+$  atteint une valeur intermédiaire entre les points de demi-saturation de l'acétoxyne et de la colchicine, dont les  $pK_{H_2O}$  sont respectivement  $+1,75$  et  $+1,65$ . Dans la solution ainsi « neutralisée », comme dans le solvant acétique pur, une trace supplémentaire d'acide fort détermine une très brusque diminution du  $pH$  acétique. La grande acidité du milieu obtenu, sa déshydratation simultanée par action progressive de l'excès d'anhydride déplace l'équilibre en faveur de  $A^+C^+$  (relation VII). Cette saturation des deux fonctions basiques supprime l'influence bathochrome du groupement  $-N(CH_3)_2$ , et entraîne l'apparition d'une coloration jaunâtre qui ressemble davantage à celle des ions triphénylcarbénium qu'à celle des ions  $p$ -diméthylaminotriphénylcarbénium, ainsi que Morton et Wood ont pu le constater.

D'ailleurs, d'après la définition de  $K_{HC^+A^+}$  :

$$\frac{[A^+C^+]}{[C^+]} = \frac{[H^+]}{K_{HC^+A^+}}. \quad (VIII)$$

Dès l'addition des premières gouttes d'acide perchlorique en excès,  $[H^+]$  atteint une valeur de 100 à 1000 fois supérieure à l'activité observée au point final de la neutralisation de la fonction amine aromatique,  $10^8$  à  $10^6$  fois l'activité au point

de demi-neutralisation apparente de cette fonction en solution 0,05 M. Ces valeurs correspondent à la salification de bases plus faibles que l'o-nitraniline ou l'acétamide ( $pK_{H(H_2O)}$  voisins de 0). Pour qu'à de telles acidités  $A^+C^+$  ne l'emporte pas sur  $C^+$ , il faudrait que l'ionisation du carbinol agisse sur l'ion lié ammonium au point de remplacer  $K_{HA^+}$  par une constante de dissociation  $K_{HC^+A^+} 10^4$  à  $10^6$  fois plus forte, ce qui était *a priori* peu vraisemblable, dans le cas de deux groupements ionogènes séparés par le double noyau biphenyle.

Les autres essais de Morton et Wood confirment notre interprétation et apportent quelques renseignements complémentaires.

I. — Si la solution acétique du carbinol aminé renferme du tri-biphénylcarbinol, ou même du biphenyl-diphénylcarbinol, la couleur des ions de ces indicateurs apparaît dès la fin du titrage de la fonction amine, *avant celle des ions  $A^+C^+$* . Cette observation indique que la fonction carbinol de l'ion  $A^+$  est moins basique que le biphenyl-diphénylcarbinol non substitué. On retrouve ce fait bien connu: alors qu'une fonction amine en *para* est fortement basifiante, le groupement ionisé  $-NH(CH_3)_2^+$  est *acidifiant*. Suivant les notations adoptées ci-dessus,  $\Delta$  est, en valeur absolue, plus grand que  $R'$ .

II. — L'apparition de la couleur de l'ion tri-biphénylcarbénium indique un début d'ionisation du carbinol correspondant, dès le milieu de la saturation de la diphénylamine. Ce fait ne signifie nullement que les basicités réelles des deux composés soient du même ordre de grandeur. Il montre, en vérité, que, dans le milieu acétique déshydraté, les coefficients d'ionisation,  $\frac{K_{C^+} \cdot [H^+]}{10^{-14} \cdot [H_2O]}$  pour le

carbinol et  $\frac{[H^+]}{K_H}$  pour l'amine, deviennent comparables vers le milieu du titrage de l'amine par l'acide perchlorique à 60 0/0 renfermant un excès d'anhydride. Cette observation permettrait de calculer  $[H_2O]$  dans la solution, à partir des indications du diagramme de Hall et du résultat d'une mesure colorimétrique.

III. — Toujours en raison de la diminution de l'activité de l'eau dans le solvant acétique, lors de l'expérience appelée par Morton et Wood « titrage en compétition », le *p-p'-p''-tri-p-anisyl-triphénylcarbinol* vire déjà lorsqu'on n'a ajouté que les 7/10 environ de l'acide perchlorique nécessaire pour neutraliser les anions acétate libérés par l'ionisation de la fonction amine aux dépens du solvant. Mais, contrairement à ce que semblent penser ces auteurs, ce carbinol ne s'ionise pas alors que la solution renferme encore un pourcentage élevé de groupements  $-N(CH_3)_2$  libres, non salifiés.

Nous avons vu, en effet, que la fonction carbinol du dérivé aminé est, très vraisemblablement, nettement plus basique ( $K_{C^+} \neq 10^{-15,35}$ ) que le carbinol triméthoxylé ( $K_{C^+} \neq 10^{-16,55}$ ). Le coefficient d'ionisation du premier carbinol est donc, dans un milieu donné, environ 16 fois plus grand que celui du second, dans la mesure où le remplacement de l'eau par de l'acide acétique ne modifie pas l'ordre de grandeur du rapport des basicités des deux carbinols. Il y a tout lieu de penser que cette hypothèse est légitime. Dans ces conditions, si l'ion triméthoxylé  $C^+$  apparaît le premier, c'est que le rapport des concentrations des molécules neutres compense largement le rapport des coefficients d'ionisation.

$$\text{On a : } \frac{[C^+]}{[N]} \neq \frac{10^{-15,35} \cdot [H^+]}{10^{-14} \cdot [H_2O]} = k \cdot 10^{-15,35}$$

$$\frac{[C^+]}{[N']} \neq k \cdot 10^{-16,55}$$

$$\text{D'où : } \frac{[C^+]}{[N] \cdot 10^{-15,35}} \neq \frac{[C^+]}{[N'] \cdot 10^{-16,55}}$$

Donc, le fait que  $[C^+]$  soit beaucoup plus grand que  $[C^+]$ , implique que  $[N']/[N]$  est, au moment du virage, beaucoup plus grand que  $10^{+1,20}$ , et non pas égal à

$$\frac{0,0000313}{0,0000498 - 0,0000358} = 2,24,$$

valeur calculée, à partir des données numériques du mémoire de Morton et Wood, en admettant une ionisation progressive de l'amine par l'acide perchlorique.

L'ionisation du groupement diméthylaminé par le solvant se trouve ainsi directement vérifiée.

Les carbinols poly-(diméthylamino-4'-biphénylés). — Considérons tout d'abord le bis-(diméthylamino-4'-biphényl)-phénylcarbinol, encore inconnu. Ses sels ne peuvent être des matières colorantes.

En effet, pour son homologue phénylé, le vert malachite,  $Kc^+ = 10^{-7,05}$ , d'après les mesures de Cohen-Henriquez (14). On a donc, en raisonnant comme précédemment:  $R = 10^{11,45}$  et  $R' \leq 10^{3,75}$ . La constante de dissociation du carbinol bis-diméthylaminobiphénylé est alors :

$$Kc^+ \leq 10^{-17,5} \cdot 10^{3,75} = 10^{-13,75}$$

J'ai montré (2) que, pour le *p-p*-diaminotriphénylcarbinol, base du violet de Dœbner, les valeurs des constantes de dissociation des ions ammonium, mono- et divalent, sont très voisines. Après avoir effectué toutes les corrections, on trouve à 18° :

$$K_{HA^+} = 10^{-4,6}; \quad K_{HA^+A^+} = 10^{-4,95}$$

Pour l'aniline,  $K_H = 10^{-4,68}$ .

$pK_{HA^+} - pK_{H(aniline)} = 4,60 - 4,68 = -0,08$  représente l'influence, presque négligeable, du groupement  $(H_2N-C_6H_4)C(OH)(C_6H_5)$  en *para*.

$pK_{HA^+A^+} - pK_{HA^+} = -0,35$  représente l'influence de l'ionisation d'un des groupements  $-NH_2$ , sur le second.

Dans le cas du bis-(diméthylamino-4'-biphényl)-phénylcarbinol, les distances entre groupements ionogènes sont beaucoup plus grandes. Nous en tenons compte en déduisant, à partir de la valeur  $K_H = 10^{-4,75}$  admise pour l'ion 4-biphényl-diméthylammonium, les constantes de dissociation probables  $K_{HA^+} = 10^{-4,70}$  et  $K_{HA^+A^+} = 10^{-4,50}$ .

Les calculs effectués à propos du violet de Dœbner (2, p. 418) montrent qu'en raison de la faible basicité de la fonction carbinol, par rapport à celles des deux fonctions amine, ce sont les ions ammonium incolores, et notamment les ions divalents, qui l'emporteraient dans les solutions aqueuses acides du diamino-carbinol biphénylé :

$$\frac{[A^+]}{[C^+]} = \frac{10^{-14} \cdot [H_2O]}{K_{HA^+} \cdot Kc^+} \geq 10^{1,45} \cdot [H_2O]$$

$$\frac{[A^+A^+]}{[C^+]} = \frac{10^{-14} \cdot [H^+] \cdot [H_2O]}{K_{HA^+} \cdot K_{HA^+A^+} \cdot Kc^+} \geq 10^{3,95} \cdot [H^+] \cdot [H_2O]$$

Si  $[H_2O]$  est voisine de 1, l'ion coloré  $C^+$  est *virtuel* : pour des acidités croissantes, il serait déjà remplacé par l'ion ammonium divalent incolore  $A^+A^+$  autour du pH 9, alors qu'il ne peut se former, aux dépens du carbinol N, qu'autour du pH 0; car  $Ic^+ = 1$  si  $[H^+] = \frac{10^{-14} \cdot [H_2O]}{Kc^+}$ , c'est-à-dire ici si  $pH \neq 14 - 13,75 = 0,25$ , ce

qui correspond à des solutions acides voisines de la normalité. Il faudrait que  $[H_2O]$  atteigne une valeur extrêmement faible pour que cet écart soit compensé.

Enfin, l'ionisation des fonctions amine diminuant encore la basicité du groupement carbinol (facteurs  $10^4$ ), si  $[H_2O]$  restait de l'ordre de 1, les ions polyvalents dissymétriques  $C^+A^+$  et  $C^+A^+A^+$  ne pourraient l'emporter, sur  $A^+$  et sur  $A^+A^+$ , que dans des milieux de pH nettement inférieurs à + 0,25, c'est-à-dire négatifs. Autrement dit, pas de coloration, sauf dans les acides très concentrés.

Par contre, les ions carbénium des colorants *vert malachite* et *violet de Dœbner* se forment respectivement autour des pH 6,95 et 5,9; ils ne font place aux ions ammonium divalents incolores que vers les pH 2,55 et 3,1, en parfait accord avec les résultats du calcul. *Pour que les sels de carbinols diaminés soient ainsi de véritables matières colorantes, il faut que l'ionisation du carbone central, qui entraîne l'apparition de bandes d'absorption dans le spectre visible, s'effectue à des pH plus élevés que la décoloration par les acides, en faveur de l'ion ammonium divalent.* On doit donc avoir, d'après les relations précédentes :

$$\frac{10^{-14} \cdot [H_2O]}{Kc^+} < \frac{K_{HA^+} \cdot K_{HA^+A^+} \cdot Kc^+}{10^{-14} \cdot [H_2O]}$$

c'est-à-dire :

$$Kc^+ > \frac{10^{-14} \cdot [H_2O]}{(K_{HA^+} \cdot K_{HA^+A^+})^{0,5}}$$

A propos du violet cristallisé, j'aurai l'occasion d'examiner de plus près le comportement du *ter*-(diméthylamino-4'-biphényl)-carbinol, cas à peine plus complexe que le précédent et tout à fait analogue. La possibilité d'existence d'un ion ammonium trivalent  $A^+A^+A^+$  conduit à des conclusions encore plus nettes, dans le sens que nous venons d'indiquer. Leur vérification qualitative par Morton et Wood met en évidence, une fois de plus, le parallélisme entre la basicité du carbone central et les propriétés caractéristiques des colorants aminés du groupe du triphénylméthane.

(1) A. A. MORTON et W. A. WOOD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, 61, 2902-2905. — (2) P. RUMPF, *Ann. Chim.*, (11), 1935, 3, 327-442. — (3) H. LUND, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1927, 49, 1346-1360. — (4) A. BAEYER et V. VILLIGER, *Ber.*, 1902, 35, 3013-3033. — (5) K. ZIEGLER et E. BOYE, *Ann. Chem.*, 1927, 458, 229-247. — (6) N. F. HALL et M. R. SPRINKLE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1932, 54, 3469-3585. — (7) M. KOLTHOFF et W. BOSCH, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1929, 48, 37-48. — (8) R. WEGSCHEIDER, *Monatshfte*, 1895, 18, 153. — (9) E. B. R. PRIDEAUX et J. H. PARKINSON; *Trans. Faraday Soc.*, 1936, 32, 963-966. — (10) F. AUERBACH et E. SMOLCZYK, *Z. phys. Chem.*, 1924, 110, 65-141. — (11) L. EBERT, *Ber.*, 1925, 58, 175-184. — (12) N. BJERRUM, *Z. phys. Chem.*, 1923, 106, 219-242. — (13) B. EISERT, *Tautomerie und Mesomerie*, Stuttgart, 1938. — (14) P. COHEN-HENRIQUEZ, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1933, 52, 995-1000. — (15) N. F. HALL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1930, 52, 5115-5128; N. F. HALL et T. H. WERNER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1928, 50, 2367-2386.

(Institut de Chimie de Paris.)

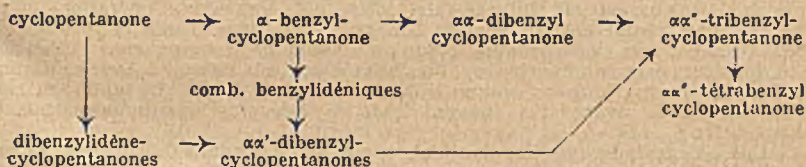
N° 43. — Contribution à l'étude de la stéréochimie cyclanique (13° mém.).  
Polybenzylcyclopentanones; par MM. R. CORNUBERT, Pierre ANZIANI  
et Guy MORELLE (27.7.43).

Les auteurs ont rencontré les diverses orthobenzylcyclopentanones dans les nombres exigés par la théorie des noyaux plans.

Dans le précédent mémoire de cette série (1) il a été indiqué qu'aux divers degrés de substitution de la cyclohexanone en  $\alpha$  et  $\alpha'$  par rapport au carbonyle, le nombre des isomères formés était en accord avec le nombre théorique tel qu'on peut le déterminer en s'appuyant sur la théorie des noyaux plans, à l'exception toutefois de la dibenzylation, stade pour lequel quatre corps de composition voulue ont été trouvés au lieu de trois.

Il était par suite indiqué de réaliser des expériences identiques en série cyclopentanique; ce sont ces recherches que nous allons résumer dans le présent mémoire.

Jusqu'à ces travaux avaient été décrites: 1° l' $\alpha$ -benzylcyclopentanone, Eb<sub>16</sub> = 151°/5 (2); 2° les  $\alpha,\alpha'$ -dibenzylcyclopentanones, F = 39° et F = 58° (2); par contre l' $\alpha,\alpha'$ -dibenzylcyclopentanone ainsi que les  $\alpha,\alpha'$ -tri- et tétrabenzylcyclopentanones n'avaient pas encore été isolées. Les expériences anciennes (2) (3) et nouvelles se résument dans le tableau suivant:



La cétone dibenzylée obtenue par benzylation de l' $\alpha$ -benzylcyclopentanone (1) n'a pas cristallisé; de plus, traitée par le benzaldéhyde sous l'influence de l'acide chlorhydrique dans le but d'essayer de déterminer la position occupée par le deuxième groupe benzyle ainsi introduit, elle n'a donné ni combinaison benzylidénique ni combinaison tétrahydropyronique. Très péniblement, comme il est indiqué dans la partie expérimentale, nous avons pu en isoler une oxime, elle-même plus que difficilement hydrolysable qui a conduit à un liquide visqueux qui est une dibenzylcyclopentanone car sa dibenzylation a engendré l' $\alpha,\alpha'$ -tétrabenzylcyclopentanone. Étant donné que cette oxime diffère de celle obtenue à partir des  $\alpha,\alpha'$ -dibenzylcyclopentanones (2), étant donné que la méthylation de l' $\alpha$ -méthylcyclopentanone ne conduit qu'à de très petites quantités d' $\alpha,\alpha'$ -diméthylcyclopentanone, simplement soupçonnées d'ailleurs, à côté de quantités importantes d' $\alpha,\alpha'$ -diméthylcyclopentanone effectivement caractérisées (4) étant donné que la méthylation de l' $\alpha$ -méthylcyclohexanone s'effectue dissymétriquement pour 85 0/0 environ (5) tandis que la benzylation de l' $\alpha$ -benzylcyclohexanone se développe dissymétriquement pour 95 0/0 au moins (6), il faut penser que la dibenzylcyclopentanone ainsi préparée représente l' $\alpha,\alpha'$ -dibenzylcyclopentanone.

Mais, de cette cétone si péniblement régénérée de son oxime, et que nous considérons comme étant l' $\alpha,\alpha'$ -dibenzylcyclopentanone, il nous a été impossible d'obtenir une combinaison benzylidénique; faut-il rapprocher cet anéantissement d'un reflexe cétonique classique chez une cétone comportant le groupe  $-\text{CH}_2-\text{CO}-$  et la faible activité cétonique? Il serait dans tous les cas logique qu'une cétone de caractère fonctionnel peu marqué présentât des reflexes cétoniques peu développés.

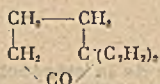
Quoi qu'il en soit, les difficultés inattendues rencontrées dans l'étude de l'action du benzaldéhyde sur l' $\alpha,\alpha'$ -dibenzylcyclopentanone, nous ont empêchés de faire la comparaison espérée de la série cyclopentanique et de la série cyclohexanique;

nous rappellerons que les  $\alpha,\alpha'$ -dibenzylcyclopentanones engendrent leur combinaison tétrahydropyronique avec un rendement de 98 0/0; elles sont donc très faciles à décèler (2).

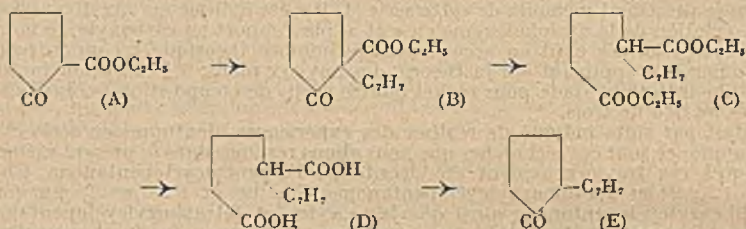
## PARTIE EXPÉRIMENTALE.

I. —  $\alpha,\alpha'$ -dibenzylcyclopentanone (7)

Elle a été obtenue par benzylation de l' $\alpha$ -benzylcyclopentanone par la méthode à l'amidure de sodium.



*Préparation de l' $\alpha$ -benzylcyclopentanone.* — Nous avons déjà donné diverses indications à ce sujet (2); nous ne fournirons que les quelques renseignements complémentaires suivants. Lors de la benzylation de l'ester de Dieckmann (A), il faut abandonner le chlorure de benzyle avec l'ester sodé pendant 48 heures au moins si l'on veut atteindre un rendement minimum de 85 0/0. De plus il est pré-



férable de ne pas opérer sur plus de 30 g d'ester à la fois sans que le rendement diminue; le mieux est par suite de faire côte à côte une série d'opérations de ce type et de les réunir ensuite pour le traitement ultérieur. Enfin la réaction de benzylation est très exothermique lorsqu'on emploie le bromure, mais l'élévation de température est peu importante si l'on travaille avec le chlorure. Avec ce dernier nous avons presque toujours obtenu le benzyladipate d'éthyle (C) tandis qu'avec le bromure nous avons très souvent isolé le benzylcyclopentanonecarbonate d'éthyle (B).

L'acide  $\alpha$ -benzyladipique (D) s'obtient en chauffant pendant 6 heures cet  $\alpha$ -benzyladipate d'éthyle (62 g) avec une solution de 33,2 g de potasse dissous dans 440 cm<sup>3</sup> d'alcool absolu. Après traitement par l'eau et épuisement à l'éther qui enlève une petite quantité d'une huile brune, le traitement par l'acide sulfurique à 10 0/0 précipite un liquide huileux qui cristallise lentement et qu'on purifie par recristallisation dans l'eau bouillante; à ce sujet il faut remarquer que l'acide réapparaît facilement à l'état liquide par refroidissement si l'on n'élimine pas avec soin l'huile plus ou moins brune qui représente la matière première n'ayant pas réagi. Le rendement en produit brut est approximativement de 90 0/0, celui en produit pur d'environ 50-60 0/0.

La cyclisation en  $\alpha$ -benzylcyclopentanone (E) ne nécessite aucune explication complémentaire. Quant à cette cétone, elle donne une oxime, F = 119°, qui se prépare aisément en milieu hydroalcoolique en faisant agir 1 mol. de chlorhydrate d'hydroxylamine et 1 mol. d'acétate de sodium sur 1 mol. de cétone à l'ébullition.

*Analyse:*

Trouvé N 7,85 th. (C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>ON) 7,41

*Benzylation de l' $\alpha$ -benzylcyclopentanone.* — Pendant 6 heures on chauffe 26 g de cétone et 6 g d'amidure dans 1 l d'éther anhydre (8) puis ajoute 18 g de chlorure de benzyle en chauffant encore pendant 6 h. Après le traitement classique, on fractionne sous vide, ce qui a fourni les portions 170-220 et 220-270 sous 32 mm. Dans la première, l' $\alpha$ -benzylcyclopentanone a été caractérisée par son oxime; quant à la deuxième, elle n'a pas cristallisé.

Cette fraction 220-270, traitée par l'aldéhyde benzoïque sous l'influence de l'acide chlorhydrique, ne nous a pas permis d'isoler un dérivé solide de quelque nature que ce soit; de la même façon un essai de condensation avec le benzaldéhyde sous l'influence du méthylate de sodium (cétone 1 g aldéhyde 0,4, Na 0,09, alcool méthylique 10 cm<sup>3</sup>) n'a fourni que des résines. Aussi avons-nous essayé d'extraire

l' $\alpha,\alpha$ -dibenzylcyclopentanone à l'état d'oxime. Après avoir reconnu que cette dernière fond à 138°

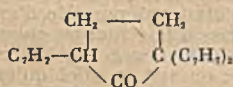
*Analyse :*

Trouvé N 5,4 th. ( $C_{15}H_{21}ON$ ) 5,0

et avoir établi que le mélange avec l'oxime  $F = 140^\circ$ , engendrée par les  $\alpha,\alpha'$ -dibenzylcyclopentanones fond à 115°, une étude systématique nous a montré que pour avoir un rendement suffisant il faut préparer l'oxime en utilisant 10 mol. de réactifs (chl. d'hydroxylamine et acétate de sodium) pour 1 mol. de cétone en milieu hydroalcoolique (5 mol. conduisent à un rendement bien inférieur). A partir de 104 g d' $\alpha$ -benzylcyclopentanone traités en quatre essais identiques et donnant 40 g de la portion 220-270 sous 32 mm, il a été isolé 17 g d'oxime pure. Pour une raison qui nous échappe, cette alcoylation se développe très mal; même en prenant 225 cm<sup>3</sup> d'éther au lieu d'un litre, on n'améliore pas le rendement en le produit cherché; bien au contraire la portion intéressante est obtenue en quantité nettement plus faible et l'on se trouve en présence d'un bien plus fort résidu de distillation qui révèle des phénomènes de condensation plus étendus de la part de l' $\alpha$ -benzylcyclopentanone.

*Isolement de l' $\alpha,\alpha$ -dibenzylcyclopentanone.* — Cette oxime,  $F = 138^\circ$ , se prépare donc bien plus difficilement que celle de son homologue inférieur; son hydrolyse par l'acide sulfurique à 20 0/0 est particulièrement pénible; elle est encore plus lente que celle de l'oxime d' $\alpha,\alpha$ -dibenzylcyclohexanone (6); 50 heures de chauffage au reflux ont été nécessaires pour obtenir un liquide très visqueux passant à 225° sous 16 mm mais contenant encore des quantités appréciables d'azote. Ce liquide, qui ne peut être que l' $\alpha,\alpha$ -dibenzylcyclopentanone pour les raisons développées au début de ce mémoire, nous a encore fait éprouver des difficultés. Si le traitement par 2 mol. d'amidure et 2 mol. de chlorure de benzyle a conduit à l' $\alpha,\alpha'$ -tétrabenzylcyclopentanone  $F = 166^\circ$ -167° décrite plus loin, par contre un essai de condensation avec le benzaldéhyde sous l'influence de l'éthylate de sodium dans les conditions déjà utilisées en série cyclohexanique à propos de l' $\alpha,\alpha$ -dibenzylcyclohexanone (1) (cétone 5 g, aldéhyde 2,5 g dissous dans 50 cm<sup>3</sup> d'alcool absolu tiède et additionnés ensuite d'une solution de 0,5 g de sodium dissous dans 30 cm<sup>3</sup> d'alcool absolu) n'a conduit qu'à une petite quantité de produits résineux de teinte jaune citron.

II. —  $\alpha,\alpha'$ -tribenzylcyclopentanone.



Elle a pu être isolée sans difficultés et  $F = 39^\circ$  et  $F = 58^\circ$  par les  $\alpha,\alpha$ -dibenzylcyclopentanones.

26 g de cétone ont été dissous dans 300 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre et chauffés au reflux d'abord pendant 7 heures avec 4 g d'amidure, puis pendant 7 heures avec 15 g de chlorure de benzyle. Après le traitement habituel on obtient 14 g de cristaux blancs qu'une purification dans l'alcool absolu fait fondre à 98-99° (Rt 40 0/0).

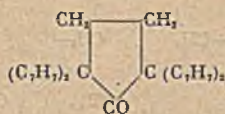
*Analyse :*

( $C_{21}H_{25}O$ ) Tr. H 7,52 (7,34) C 87,85 (88,13)

Cette cétone n'ayant pas donné d'oxime tant en milieu alcalin (chl. d'hydroxylamine et soude en excès dans l'alcool à 80 0/0 soit en employant 2 mol. de chlorhydrate pour 1 de cétone, soit en utilisant 20 mol. de réactifs pour 1 de cétone) qu'en milieu acide (chlorhydrate d'hydroxylamine et acétate de sodium dans l'alcool à 80 0/0 même avec 10 mol. de réactifs pour 1 de cétone), nous nous sommes assurés de l'individualité de ce corps; les courbes de fusion des mélanges des  $\alpha,\alpha'$ -dibenzylcyclopentanones avec l' $\alpha,\alpha'$ -tétrabenzylcyclopentanone n'ont pas révélé l'existence de combinaison définie entre ces substances.

Au cours de cette préparation de tribenzylcyclopentanone, se forme une petite quantité d' $\alpha,\alpha'$ -tétrabenzylcyclopentanone.

III. —  $\alpha,\alpha'$ -tétrabenzylcyclopentanone.



L' $\alpha,\alpha'$ -dibenzylcyclopentanone,  $F = 39^\circ$  (13 g) dissoute dans l'éther anhydre (500 cm<sup>3</sup>) a été traitée à chaud par 5 g d'amidure pendant 6 heures, puis par 15 g

de chlorure de benzyle également pendant 6 heures. On obtient ainsi 8 g de tribenzylcyclopentanone brute; mais si l'on chauffe pendant 12 heures on trouve 8 g de tétrabenzylcyclopentanone,  $F = 166^{\circ}\text{--}167^{\circ}$  (Rt 37 0/0), substance peu soluble dans l'alcool bouillant et très peu soluble dans l'alcool froid.

Analyse :

( $C_{21}H_{22}O$ ) Tr. H 7,34 (7,20) C 88,93 (89,18)

De la même manière, la benzylation de l' $\alpha,\alpha'$ -dibenzylcyclopentanone,  $F = 58^{\circ}$ , de la cyclopentanone, de l' $\alpha$ -benzylcyclopentanone, de l' $\alpha,\alpha'$ -tribenzylcyclopentanone, n'a fait isoler que cette tétrabenzylcyclopentanone,  $F = 166^{\circ}\text{--}167^{\circ}$  (9).

(1) R. CORNUBERT, P. ANZIANI, M. ANDRÉ, M. DE DEMO et G. MORELLE, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1943, 10, 561.

(2) R. CORNUBERT, M. DE DEMO, R. JOLY et A. STRÉBEL, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1939, 6, 132.

(3) R. CORNUBERT, M. ANDRÉ, M. DE DEMO, P. LOUIS et A. STRÉBEL (5), 1938, 5, 534.

(4) A. HALLER et R. CORNUBERT, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1926, 39, 1724.

(5) A. HALLER et R. CORNUBERT, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1927, 41, 367.

(6) R. CORNUBERT et A. MAUREL, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1931, 49, 1498.

(7) Nous tenons à remercier ici notre préparateur, M. Redouté, pour son attentive collaboration à la préparation de cette substance.

(8) Nous avons utilisé ce grand volume d'éther pour réduire le phénomène de condensation au minimum.

(9) Pour tous détails, consulter la thèse de M. MORELLE, Nancy, 1939.

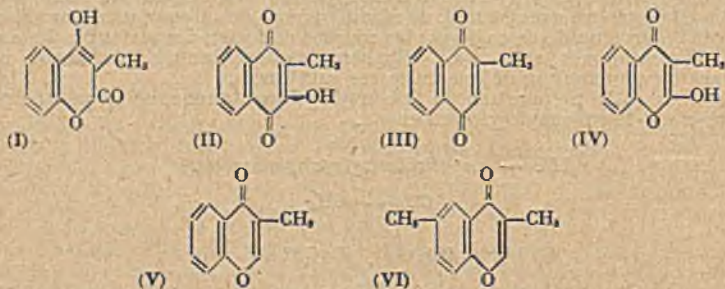
Faculté des sciences de Nancy.  
(Laboratoire de Chimie organique.)

#### N° 44. — Sur une méthode générale de synthèse des chromones substituées en 3; par Ch. MENTZER et P. MEUNIER (1.6.43).

Ayant eu besoin de chromones 3-substituées en vue d'étudier leur activité vitaminique K, les auteurs ont élaboré un procédé de synthèse permettant d'accéder facilement à de tels dérivés par action du formiate d'éthyle sur les *o*-oxy-phényl-alcoyl-cétones.

Dans une récente communication (1) nous avons signalé que la méthyl-3-hydroxy-4-coumarine (I) possède une certaine activité vitaminique K. Devant ce fait nous nous sommes demandés s'il n'était pas possible d'exalter cette activité en apportant une modification appropriée à la structure chimique de la molécule. Une telle exaltation a pu être mise en évidence à l'intérieur du groupe des vitamines K dérivées de la naphtoquinone : on sait en effet qu'en remplaçant dans le phthiocol (II) l'oxyhydrile en position 3 par un atome d'H on obtient la 2-méthylnaphtoquinone (III), le plus puissant des corps doués d'activité vitaminique K. Or, nous avons envisagé dans la précédente communication (1) que la méthyl-3-hydroxy-4-coumarine pourrait bien se transformer dans l'organisme en sa forme tautomère (IV) dont les analogies avec le phthiocol (II) sont frappantes. Si cette transformation se fait vraiment et si d'autre part les lois pharmacodynamiques qui régissent l'action physiologique à l'intérieur de la série des naphtoquinones se laissent généraliser à la série des chromones, le remplacement de l'OH de la méthyl-3-hydroxy-2-chromone (IV) par un hydrogène doit aboutir à une substance nouvelle, la méthyl-3-chromone (V) bien plus active que le corps de départ.

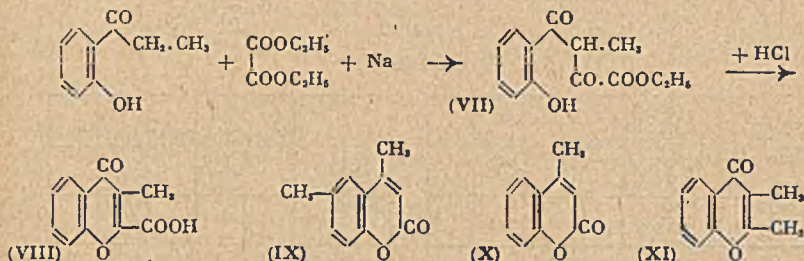
La méthyl-3-chromone était jusqu'ici inconnue. Pour la préparer nous avons tout d'abord essayé la méthode classique utilisée déjà par Auwers (2) pour la synthèse de la diméthyl-3.6-chromone (VI) :



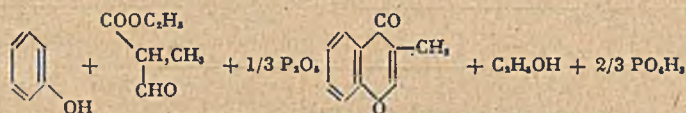
c'est-à-dire l'action de l'oxalate d'éthyle sur l'*o*-oxypropiophénone en présence de sodium. Le dérivé VII ainsi obtenu a été déshydraté par action de l'acide chlorhy-



drique à chaud et a pu être ainsi transformé en acide méthyl-3-chromone-4-carbonique-2 (VIII); ce dernier, décarboxylé à 180°, a finalement donné naissance au corps cherché, malheureusement avec de très faibles rendements. Il faut donc croire que la méthode préconisée par Auwers se prête mieux à la synthèse des chromones substituées sur le noyau aromatique. Elle ressemble en cela à la préparation des coumarines selon Pechmann (7), qui appliquée, par exemple, à la diméthyl-4.6-coumarine (IX) donne d'excellents résultats (8), alors que dans les mêmes conditions elle ne permet d'obtenir que des traces de méthyl-4-coumarine (X) (9):

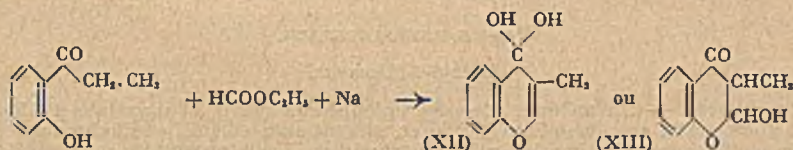


Dans une deuxième série d'essais nous avons fait réagir de l' $\alpha$ -formyl-propionate d'éthyle sur le phénol en présence d'anhydride phosphorique :



Cette méthode qui peut être considérée comme une généralisation du procédé de fabrication de la 2.3-diméthyl-chromone (XI) (3) et qui ne diffère de ce procédé que par le remplacement du méthylacétyl acétate d'éthyle par l' $\alpha$ -formyl-propionate, donne également des rendements minuscules.

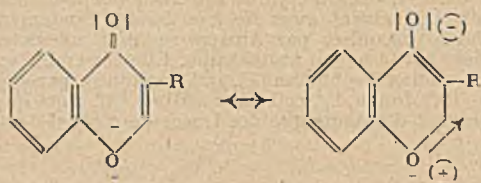
Nous sommes enfin arrivés au but cherché en condensant l'*o*-oxypropiophénone avec le formiate d'éthyle en grand excès en présence de sodium métallique. Dans cette réaction, il se forme tout d'abord une substance hydratée dont la constitution n'est pas encore bien déterminée, mais qui possède probablement la structure (XII) ou (XIII) et qui, par simple distillation sous vide, se déshydrate en donnant la méthyl-3-chromone cherchée (V) :



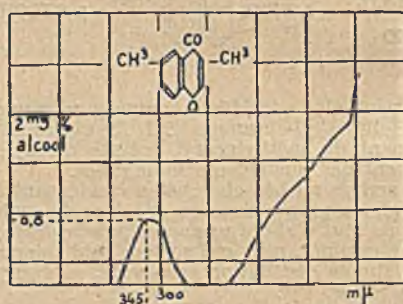
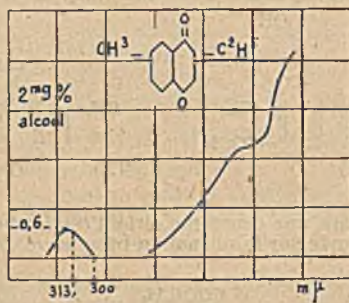
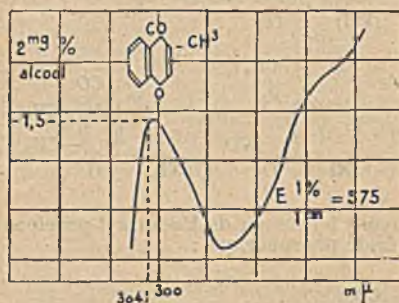
Cette synthèse s'effectue avec un rendement moyen de 80 0/0 et a pu être généralisée facilement à la chromone elle-même, à la diméthyl-3.6-chromone d'Auwers et à l'éthyl-3, méthyl-6-chromone. Notons pour terminer que si le formiate d'éthyle n'avait pas encore été utilisé jusqu'ici pour préparer des chromones, il a cependant permis à des auteurs hindous (4) de mettre au point une méthode de synthèse de l'isoflavone, substance qui prend naissance avec un rendement de 40 0/0 en partant de l'*o*-oxy-phénylbenzylcétone dans des conditions voisines de celles que nous avons utilisées.

En ce qui concerne l'activité physiologique des substances nouvelles que nous avons préparées, disons simplement que, conformément à nos prévisions, la méthyl-3-chromone est bien plus active au point de vue vitaminique K que la méthyl-3-hydroxy-4-coumarine. La substitution du noyau aromatique atténue cette activité, si bien que les lois qui régissent le pouvoir vitaminique K à l'intérieur des naphtoquinones semblent être généralisables également au groupe des chromones. Les résultats physiologiques détaillés de ces recherches ont fait l'objet de communications dans d'autres périodiques (5) et (6). Signalons enfin que l'absence de réaction d'halochromie avec  $SO_3H_2$ , le comportement spectral, identique à celui de la benzo-

pyrone (10) indiquent pour ces substances l'existence d'une mésomérie du type suivant :



$$\epsilon = 8.200$$



## PARTIE EXPÉRIMENTALE.

### Méthyl-3-chromone.

*1<sup>re</sup> méthode.* — Un mélange d'o-oxypropiophénone (14 g) et d'oxalate d'éthyle (3,2 g) est traité par du sodium (3,2 g) en suivant exactement la technique préconisée par Auwers. L'action de l'acide chlorhydrique sur le produit de condensation permet d'obtenir quelques décigrammes seulement d'une substance que nous n'avons pas pu purifier entièrement et qui fond entre 228° et 230°. C'est probablement un mélange d'acide oxalique et d'acide méthyl-3-chromone-carbonique-2. Après un chauffage d'une demi-heure au bain métallique à 180° ce produit a été entièrement décarboxylé; le résidu soumis à plusieurs recristallisations dans le benzène-éther de pétrole a fourni finalement quelques centigrammes de méthyl-3-chromone F. 68°, que nous avons identifiée par son spectre d'absorption ultra-violet.

*2<sup>e</sup> méthode.* — 5 g de phénol et 5 g d'α-formylpropionate d'éthyle sont additionnés de 7 g de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; le mélange est bien agité puis porté pendant 2 heures au bain-marie bouillant. On laisse refroidir puis on ajoute encore 5 g de phénol et 5 g de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Après un deuxième chauffage au bain-marie bouillant le produit obtenu est traité par un excès d'eau, neutralisé exactement de façon à transformer l'acide phosphorique formé en PO<sub>4</sub>Na<sub>3</sub>, saturé par NaCl et épuisé à l'éther; la solution étherée lavée à la potasse à 5 0/0 pour enlever le phénol en excès est séchée puis distillée; le résidu rectifié sous vide fournit sous 16 mm et entre 150° et 160° une très faible fraction solide d'où il a été possible de retirer après plusieurs recristallisations quelques centigrammes du produit cherché.

## Méthode au formiate d'éthyle.

**Hydrate de la méthyl-3-chromone** :  $C_{11}H_{10}O_2$ . — Un mélange de 20 g d'*o*-oxypropiophénone et de 300 g de formiate d'éthyle est refroidi à 0° et additionné lentement tout en agitant, de 16 g de sodium coupé en menus fragments; de l'hydrogène commence bientôt à se dégager et quand la réaction s'est calmée le mélange est abandonné à la température du laboratoire pendant 3 jours. Le ballon dans lequel on opère doit être surmonté d'une soupape à mercure pour le protéger contre l'humidité atmosphérique. Au cours de cette opération il est nécessaire d'agiter fréquemment et longuement à la main. Le produit finalement obtenu, coloré en brun foncé, est versé sur un grand excès de glace, au bout de peu de temps, des cristaux se séparent. Essorés et recristallisés deux fois dans l'alcool, ils commencent à fondre vers 130°. F. inst. 137° (avec légère déshydratation). Rendement, 10 g.

## Analyse :

C trouvé 67,72      C calculé 67,41      H trouvé 5,70      H calculé 5,61

**Méthyl-3-chromone**  $C_{11}H_{10}O_2$ . — On opère comme dans l'opération précédente avec la seule différence que le produit de la réaction obtenu après 3 jours de condensation est versé sur de la glace additionnée d'éther: la couche aqueuse séparée est lavée à plusieurs fois à l'éther jusqu'à ce que ce dernier n'entraîne plus de produits colorés; les liquides éthers réunis sont ensuite lavés plusieurs fois avec une solution saturée de sulfate d'ammonium, séchés sur  $SO_2Na$ , anhydre et évaporés au bain-marie bouillant. Le résidu riche en eau est rectifié sous vide. Rendement 18 g.

E = 15-16 mm = 156°.

F = (après recristallisation dans le benzène + éther de pétrole) = 68°.

## Analyse :

C calculé 75      C trouvé 74,91      H calculé 5      H trouvé 4,87

Spectre ultraviolet : maximum à 303  $\mu$ , inflexion à 245  $\mu$ ,  $\epsilon = 8200$  (ce spectre est identique à celui de la chromone, obtenu par Gibbs, Johnson et Hughes) (10).

La même technique nous a permis d'obtenir les dérivés suivants :

**Chromone** (déjà connue) en partant d'*o*-oxy-acétophénone et de formiate d'éthyle.

**Diméthyl-3.6-chromone** (déjà connue).

Même technique par condensation de l'*o*-oxy-4-méthyl-propiophénone avec le formiate d'éthyle.  $E_{11} = 227^{\circ}-230^{\circ}$ .

F = 62°. Maximum d'absorption dans l'U. V. : 305  $\mu$ .

**Ethyl-3-méthyl-6-chromone** :  $C_{11}H_{10}O_2$ . — S'obtient de même par action du formiate d'éthyle sur l'*o*-oxy-4-méthyl-*n*-butyrophénone.

Liquide légèrement coloré en jaune.

$E_{11} = 185^{\circ}-190^{\circ}$ .

Maximum d'absorption dans l'U. V. : 313  $\mu$ , inflexion à 245  $\mu$ .

## Analyse :

C calculé 76,59      C trouvé 76,43      H calculé 6,38      H trouvé 6,22

Laboratoires de Chimie Biologique de la Faculté des Sciences de Paris (professeur M. M. Javillier) et de Recherches des Établissements Roussel.

(1) MEUNIER et MENTZER, *C. R., Ac. sci.*, 1942, 215, 259-261. — (2) AUWERS, *Ann.*, 1920, 421, 52. — (3) PETSCHER et SIMONIS, *Berichte*, 1913, 46, 2015. — (4) Prem. JOSHI, et KRISHNASAMI, *Venkataramann Soc.*, 1934, p. 513. — (5) MEUNIER et MENTZER, *Bull. Soc. Ch. Biol.*, 1943 (sous presse). — (6) MENTZER et MEUNIER, *C. R., Soc. Biol.*, 1943. — (7) PECHMANN et DUISBERG, *Berichte*, 1883, 16, 2119. — (8) PECHMANN et DUISBERG, *id.*, p. 2127. — (9) PECHMANN et KRAFFT, *Berichte*, 1901, 34, 421. — (10) GIBBS, JOHNSON et HUGHES, *J. amer. chem. Soc.*, 1930, 52, 4895.

#### N° 45. — Recherches sur l'action du champ centrifuge sur les solutions vraies; par Albert TIAN (4.11.43).

L'auteur a cherché à mettre en évidence dans le cas des solutions vraies, l'accroissement de concentration déterminé par un champ centrifuge avec la distance à l'axe de rotation. Il a supprimé la principale difficulté que présente l'expérience en immobilisant le liquide par des toiles, ce qui permet en outre d'évaluer facilement les concentrations de couches cylindriques, coaxiales, de rayons différents. Des corrections sont nécessaires pour tenir compte de l'adsorption provoquée par les toiles. En opérant sur des sels et un non-électrolyte, on a pu démontrer, avec des moyens relativement simples, l'effet attendu.

L'étude expérimentale de la centrifugation des solutions vraies, dans lesquelles le corps dissous est à l'état de molécules dispersées, est difficile. Aussi, après les nombreux travaux théoriques faits sur cette question (1), aucune expérience destinée à mettre en évidence une différence de concentration due à la giration n'avait été tentée avant les essais de Lobry de Bruyn et de Van Calcar (2). Les résultats de ces auteurs ont été irréguliers et même incohérents; d'ailleurs les écarts

de concentration manifestés dans certaines de leurs expériences étaient bien supérieurs à ceux qui pouvaient être attendus et devaient certainement être imputables à d'autres causes que la centrifugation. Leurs recherches ne peuvent donc pas être considérées comme une confirmation du phénomène prévu.

A la suite des travaux de ces auteurs un laps de temps assez long s'est écoulé avant que la question ne soit reprise. C'est en 1922 que j'ai donné le principe d'une méthode permettant d'éviter les principales difficultés, et que j'ai procédé à de premiers essais (3). Pour des raisons d'ordre mécanique, j'ai dû les interrompre pour les reprendre en 1926 grâce à l'aide matérielle de la Caisse des Recherches Scientifiques, sans pouvoir publier à cette époque un ensemble satisfaisant de mes résultats. Ce n'est qu'à partir de 1936 qu'avec de nouveaux moyens, j'ai réussi à vaincre convenablement les difficultés qui m'arrêtaient et que j'ai pu obtenir des résultats réguliers et vraiment démonstratifs. L'exposé de ces recherches a été fait le 2 juin 1937 à la Société Chimique, section de Marseille (4), mais j'ai renvoyé sa publication espérant la compléter après utilisation de la centrifugeuse à toupie du type Huguenard. Les circonstances ne m'ont pas permis de faire ces nouvelles recherches et je me borne aujourd'hui à décrire les expériences simplement qualitatives, mais très probantes, réalisées jusqu'ici.

Depuis ma première publication d'autres expérimentateurs se sont attaqués au même problème. Aucun n'a essayé de mettre directement en évidence les variations de concentration provoquées par la rotation des solutions. Tous les auteurs se sont attachés à étudier une propriété physique, en relation avec la concentration, pour montrer et évaluer l'hétérogénéité du liquide centrifugé : indice de réfraction (5) ou absorption lumineuse (6). On a même émis l'opinion que l'étude de la répartition du corps dissous dans un champ centrifuge ne peut être exécutable que par voie détournée (7).

#### *Difficultés inhérentes aux expériences.*

*Extrême petitesse de l'effet à étudier.* — Dans le champ terrestre l'inégalité des concentrations au sein d'une solution en équilibre est pratiquement nulle : une différence de concentration de 1 0/0 n'est à espérer que si la différence de niveau est de 80 mètres, le poids moléculaire du corps dissous (tenu compte de la poussée du liquide) étant de 28,9. On voit qu'à moins d'opérer sur une suspension de particules de masses relativement énormes, vis-à-vis de celles des molécules (cas des émulsions étudiées par J. Perrin), il n'y a aucun espoir de mettre pratiquement en évidence un gradient de concentration dans une solution abandonnée dans le seul champ terrestre.

Pour opérer sur les éléments dispersés dans les pseudo-solutions ou à *fortiori* dans les solutions vraies, il faut absolument remplacer le champ de la pesanteur par un champ centrifuge : l'intensité d'un tel champ peut atteindre aisément des dizaines de mille fois la première.

*Lent établissement de l'équilibre.* — A cause de la petite vitesse de diffusion dans les liquides, l'équilibre final dans une solution ne s'établit que très lentement : par exemple dans une couche de solution de l'ordre du décimètre il faut compter en jours le temps nécessaire pour arriver pratiquement à l'état d'équilibre.

Il en résulte une difficulté nouvelle pour ce genre d'étude. En effet, étant donnée la petitesse de l'effet à mesurer, on serait tenté d'augmenter l'épaisseur du liquide dans le sens radial. Or, il est pratiquement impossible de prolonger par trop une expérience dans laquelle les moyens mis en œuvre ont été portés à la dernière limite compatible avec la résistance et le bon fonctionnement des organes mécaniques. Il serait vain d'utiliser une grande épaisseur de liquide si la centrifugation doit être interrompue bien avant que l'équilibre ne soit atteint. Dans le dispositif expérimental qui va être décrit, la couche totale de liquide soumise au champ centrifuge est seulement de 2,1 mm.

*Mouvements internes dans le liquide centrifugé.* — Ces mouvements peuvent être dus à des causes mécaniques ou thermiques :

a) Un remous dans le liquide est inévitable au démarrage, ce qui n'a aucune importance et, à l'arrêt, ce qui tend à homogénéiser la solution, c'est-à-dire à détruire tout l'effet de la centrifugation. On évite cette difficulté si on peut examiner le liquide avant d'arrêter la rotation : c'est l'avantage des méthodes optiques. Mais il faut, dans ce cas, maintenir constante la vitesse au cours de l'expérience. Il y a là un gros écueil inhérent à toutes les méthodes dans lesquels le liquide reste mobile;

b) Une différence de température au sein de la solution cause une double perturbation. La première est due au gradient de concentration que crée un déséquilibre thermique prolongé (effet Soret); les différences de concentrations se superposent à celles créées par le champ centrifuge. Cet effet est heureusement petit : aux environs de 20°, quel que soit le poids moléculaire du corps dissous, il est de 0,3 0/0 par degré centigrade.

La deuxième cause d'erreurs est beaucoup plus importante. Toute différence de température crée une différence de densité, d'où des mouvements de convection.

Comme on ne peut effectuer aucune correction, il faut absolument éviter ce genre de perturbation.

Svedberg et ses collaborateurs ont péniblement combattu cette difficulté en luttant contre toutes les causes d'échauffement. Dans leur énorme machine les paliers et l'intérieur de l'arbre de rotation sont énergiquement réfrigérés par une circulation d'huile; il en est de même de la carcasse de la machine. Le rotor placé dans une enceinte étanche est entouré d'hydrogène, constamment renouvelé, sous la pression de 15 mm, valeur optimum pour assurer le refroidissement par conductibilité, sans trop augmenter l'échauffement par frottement des couches gazeuses. Mais tous ces moyens ne constituent que des palliatifs et ne permettent pas d'éliminer complètement la perturbation qu'il est essentiel d'éviter.

### *Principe de la méthode.*

Pour éliminer les mouvements internes dans le liquide centrifugé, j'avais d'abord proposé l'emploi d'un milieu gélatinisé dans lequel, comme on le sait, la diffusion des molécules est possible. A l'usage, l'immobilisation du liquide a été réalisée plus facilement par du papier buvard et surtout par de la toile, ce qui permet de « feuilletter » aisément la solution, propriété précieuse pour étudier en fin d'expérience, la composition des tranches liquides à diverses distances de l'axe de rotation.

Pour évaluer la concentration des solutions immobilisées par les toiles (au nombre de trois), deux méthodes ont été employées :

1° Par expression énergique on extrayait un peu de liquide de chaque toile, lequel, pesé avant et après évaporation, fournissait la concentration, ou, plus exactement, le titre. Cette méthode a été peu employée; elle donnait des résultats assez irréguliers à cause de la faible quantité de liquide extrait (souvent moins de 1 g), ce qui limitait beaucoup la précision;

2° On pouvait, au contraire, peser les toiles elles-mêmes, d'abord avec leurs solutions, ensuite avec les résidus solides abandonnés par évaporation, à condition de connaître les poids des toiles sèches. Le quotient de la masse de substance dissoute par la masse de solution devait donner encore le titre. Mais on obtenait en réalité ici un résultat plus complexe. On mesure en effet par ce procédé la composition d'un système constitué à la fois par le liquide retenu simplement par la toile pour des raisons mécaniques (ce que l'on peut appeler le liquide « libre ») et les éléments de la solution, corps dissous et solvant, fixés par adsorption, et dont l'ensemble constitue le liquide « adsorbé ». Si la composition des deux liquides, libre et adsorbé, était la même, aucune perturbation ne serait à envisager. Mais dans certains cas, le corps dissous est plus retenu que le solvant par les fibres textiles: le liquide adsorbé est alors plus concentré que le liquide primitif et, *à fortiori*, que le liquide libre; dans d'autres cas l'adsorption provoque l'effet inverse. Or pour étudier l'effet du champ centrifuge, seule importe la composition du liquide libre, simplement immobilisé par les toiles. Il est donc nécessaire de pouvoir corriger les résultats bruts pour éliminer l'effet d'adsorption.

Les poids mis en jeu dans le deuxième procédé (pesée des toiles) sont à peu près décuples de ceux atteints dans le premier (pesée des solutions) aussi la précision des mesures est-elle bien plus grande; c'est ce qui fait l'intérêt de ce mode opératoire malgré les corrections qu'il nécessite.

### *Causes d'erreur et corrections.*

1° *Imperfection de la dessiccation des toiles.* — Le séchage d'une toile, substance qui retient énergiquement l'humidité est-il vraiment possible? Certainement ce problème serait insoluble s'il s'agissait d'atteindre une déshydratation absolue. Mais il suffit de pousser l'opération assez loin pour que le peu d'eau restée dans les toiles ne modifie pas appréciablement le titre des solutions et surtout pour que les titres des diverses solutions, mesurés comparativement, ne soient pas sensiblement altérés. Il est donc nécessaire de dessécher les toiles suffisamment longtemps dans le même vide, en présence du même desséchant, à la même température, pour que les pertes de poids successives, entre deux pesées espacées de 1 à 2 jours, deviennent égales aux erreurs de pesée. Un tel séchage exige environ une semaine;

2° *Lavage incomplet des toiles.* — Ce défaut de préparation des toiles, après une expérience, en vue de l'essai suivant, est facile à éviter si l'on opère avec soin. Au surplus le jeu des trois toiles étant soumis aux mêmes lavages, les erreurs qui en résultent ont relativement peu d'effet sur les résultats;

3° *Désagrégation des toiles.* — On peut considérer comme négligeable cette cause d'erreur car si l'on suit les poids des toiles d'un même jeu après une série d'opérations on trouve des pertes très faibles et surtout assez voisines. Voici, par exemple, après 7 opérations, les pertes (exprimées en mg) de 3 groupes de toiles. — a) Jeu n° 1 : 11,3; 10,2; 16,8. — b) Jeu n° 2 : 6,1; 2,9; 4,9. — c) Jeu n° 3 : 1,5; 3,5; 1,9. Les écarts, à partir du poids initial, sont donc minimes même après une longue

série de centrifugations, et les différences entre les pertes constatées dans un même jeu, encore plus faibles;

4° *Altération des solutions par évaporation.* — Ce fait, plus grave, est inévitable. Les toiles pesées sèches, chacune dans un tube bouché, imprégnées dans leurs tubes respectifs avec la même quantité de la même solution, durant le même temps, doivent être retirées de leurs tubes et disposées dans le bol; après centrifugation elles sont replacées dans leurs enveloppes de protection. Pendant ces deux opérations les toiles sont exposées à l'air libre et, par suite, soumises à l'évaporation. Dans une expérience on a pu constater que la perte était de 30 mg par minute de contact à l'air. Il est donc possible de perdre ainsi 1 dg pour une durée totale d'évaporation atteignant quelques minutes. Pour 6 g de liquide cela occasionnerait une erreur de 1,5 0/0. Naturellement cette erreur se produit dans le même sens, pour les trois toiles, mais on ne peut nullement espérer qu'elle soit la même. Pour se rendre compte de la répercussion réelle de ce genre de perturbation, j'ai réalisé un certain nombre d'expériences à blanc, sans centrifugation, en exécutant exactement les mêmes manipulations des toiles.

Le liquide d'imprégnation contenait du sel marin en solution de titre 0,2409. Les plus grands écarts entre les titres des trois toiles n'ont dépassé, en aucun cas, 0,0021, d'où une erreur relative de 0,9 0/0. Dans la plupart des cas l'erreur n'était que de 0,6 0/0. Elle est importante; c'est ce qui limite surtout la précision des expériences. Toutefois comme elles sont purement accidentelles, on peut espérer y parer en multipliant les expériences et en prenant les moyennes;

5° *Perturbations dues à l'adsorption.* — Comme on l'a vu l'adsorption détermine une déviation des résultats qui peut être dans un sens ou dans l'autre suivant que le liquide adsorbé est plus ou moins concentré que le liquide libre. Pour avoir le titre de ce dernier à partir du titre global (calculé à partir de tous les éléments de la solution retenus par la toile), titre évalué par la méthode qui a été indiquée, il faut appliquer une correction. Celle-ci s'établit au moyen d'expériences à blanc, exécutées exactement comme les expériences normales, mais dans lesquelles la durée de rotation à la vitesse maximum, est réduite à quelques instants pour que l'effet perturbateur seul se manifeste à l'exclusion de celui à étudier. On détermine ainsi les différences de titres entre les toiles occasionnées par l'adsorption, et qui se manifestent parce que les toiles sont, en général, inégalement chargées de liquide libre. On établit par ce moyen la correction à appliquer en fonction du poids de solution portée par 1 g de toile sèche.

Il est possible d'ailleurs de déterminer la loi qui doit donner le titre  $\theta$  de la solution globale en fonction du poids  $x$  de solution fixée par 1 g de toile. En imprégnant chaque toile de poids  $P$  avec  $P'$  grammes d'une solution de titre  $\alpha$ , si l'on appelle  $\pi$  le poids de liquide adsorbé par gramme de toile et  $l$  son titre,  $\beta$  le titre au liquide libre de poids  $x - \pi$  retenu par gramme de toile, on a, en exprimant de deux manières différentes le poids de soluté présent dans 1 gramme de tissu :

$$\theta = \pi l + (x - \pi) \beta$$

En outre, écrivons que le poids de soluté employé par gramme de toile se retrouve dans le liquide adsorbé, dans le liquide libre et dans l'excès de liquide imprégnant (ces deux derniers, lorsque l'équilibre est atteint après un temps suffisant de contact, ont le même titre  $\beta$ ):

$$\frac{P'}{P} \alpha = \pi l + \left( \frac{P'}{P} - \pi \right) \beta$$

De ces deux égalités on tire :

$$\theta = \beta - \frac{P'}{P} \cdot \frac{\beta - \alpha}{x}$$

La vérification de cette formule a été faite avec une solution de saccharose de titre  $\alpha = 20,10$  0/0. On avait alors  $\beta = 21,20$  0/0;  $P = 8,9$ ;  $P' = 13,5$ .

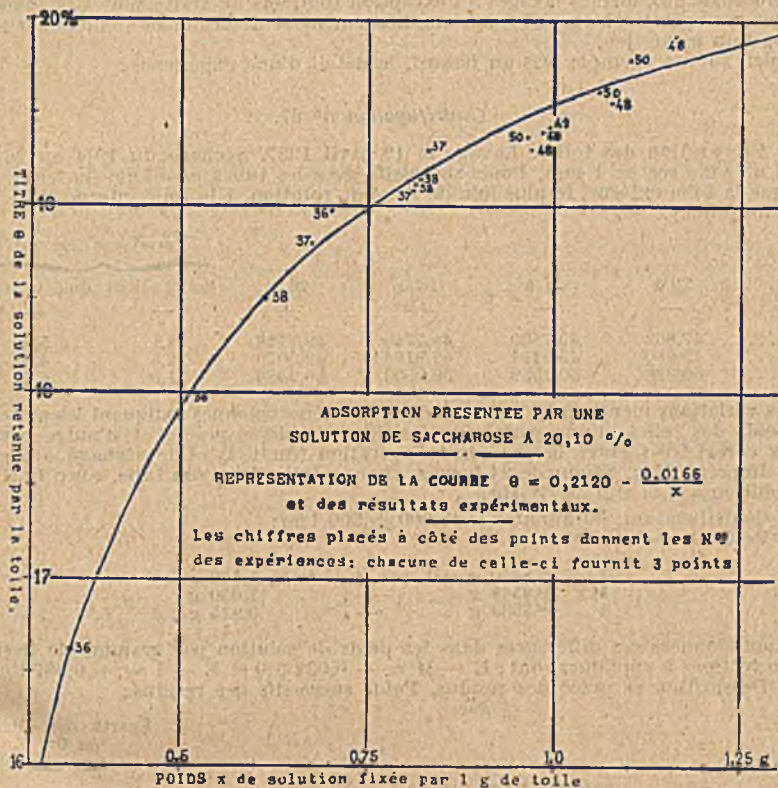
D'où :

$$\theta = 0,2120 - \frac{0,1066}{x}$$

Cette formule, dans laquelle  $x$  ne peut avoir une valeur inférieure à  $\pi$ , a été vérifiée en effectuant des mesures de titres après centrifugation de très courte durée (moins d'une minute à pleine vitesse). On verra sur la courbe ci-jointe, qu'aux erreurs d'expériences près, l'accord est satisfaisant.

On doit donc évaluer l'effet du champ centrifuge par la différence entre le titre apparent mesuré en fin d'expérience, comme il a été indiqué, et, non le titre pri-

mitif, mais le titre  $\theta$  lequel est fonction du poids de solution contenue par gramme de toile.



#### *Détails complémentaires sur les expériences.*

La machine employée était un appareil courant, à l'usage des laboratoires (supercentrifugeuse Sharples, à entraînement par turbine à air comprimé). Le bol, placé verticalement, d'un diamètre intérieur de 4,4 cm, avait une hauteur utile de 20 cm. On maintenait la vitesse comprise entre 45 et 47.000 tours par minute, ce qui correspondait sensiblement à un champ centrifuge qui, pour les points du liquide les plus éloignés de l'axe, était d'environ 50.000 fois la pesanteur. Le bol était doublé intérieurement par une feuille de platine constituant un cylindre clos en haut mais entièrement ouvert à la partie inférieure: pour éviter que le liquide chassé au cours de la centrifugation ne s'échappe à travers le bouchon d'acier qui porte le tourillon inférieur, on disposait au bas du cylindre de platine un anneau de caoutchouc qui, dilaté au cours de la rotation, retenait la couche liquide au sein de laquelle baignaient les toiles.

Pour faciliter la rapide mise en place des toiles dans le bol, celles-ci étaient d'abord enroulées sur un gros tube de verre servant de mandrin, de diamètre tel que, muni de ses toiles, il entrât juste dans le bol; on le retirait alors en laissant les toiles convenablement disposées en vue de la centrifugation. Lorsque celle-ci était terminée, chaque toile, grâce à une longue pince spéciale, était enroulée sur elle-même, à l'intérieur du bol, afin d'éviter l'évaporation, puis rapidement introduite dans son tube pèse-toile.

L'échauffement du bol en cours de rotation était sensible avec la machine primitive. J'ai amélioré considérablement son fonctionnement en ménageant dans la culasse, autour du rotor, d'assez larges ouvertures: un courant d'air a pu ainsi s'établir et ramener l'élévation de température à quelques degrés au-dessus de la température ambiante.

Les toiles étaient constituées par des rectangles de 11,5 × 15 cm coupés dans un tissu épais (0,7 mm en charge) et résistant (toile à voile). Le premier lavage était fait avec une solution bouillante de soude; on traitait ensuite les toiles

par une solution bouillante d'acide chlorhydrique et enfin par l'eau distillée chaude jusqu'à ce que le nitrate d'argent ne donne plus de louche. Après les expériences on procédait aux mêmes lavages à l'exception toutefois du traitement à la soude. Toutes ces opérations étaient faites simultanément et de la même manière sur les toiles d'un même jeu.

Voici, sur un exemple pris au hasard, le détail d'une expérience :

*Centrifugation n° 67.*

1° Préparation des toiles. Lavage le 19 avril 1937. Séchage du 19/4 au 26/4 dans un vide sec de 1 mm. Poids successifs avec les tubes pèse-toile (la lettre E désigne la toile externe, le plus loin de l'axe de rotation, I la toile interne et M la toile moyenne) :

	Variations (en mg)					
	20/4	21/4	22/4	26/4	du 22 au 26	du 6 au 26/4
E .....	49,862	49,7803	49,7749	49,7728	2,1	5,7
M .....	49,980	49,9154	49,9104	49,9079	2,5	4,3
I .....	50,338	50,2559	50,2503	50,2484	1,9	6,4

Les variations mentionnées dans les deux dernières colonnes indiquent les pertes, de poids des toiles, d'une part entre les deux dernières pesées et d'autre part, celles enregistrées entre la précédente opération (du 6/4) et le séchage actuel;

2° Imprégnation. Séjour de 24 heures, chaque toile dans son tube, avec 12,5 g de solution à 8,41 0/0 de Cy,Hg;

3° Centrifugation. 30 minutes à  $46.000 \pm 500$  t/m;

4° Pesée des solutions :

E	9,8410 g	soit, par g de toile,	1,133 g
M	9,2598 g	—	1,050 g
I	8,5539 g	—	0,934 g

Étant données ces différences dans les poids de solution par gramme de tissu, les corrections à appliquer sont :  $E - M = + 0,032$  0/0 et  $E - I = + 0,087$  0/0;

5° Dessiccation et pesée des résidus. Poids successifs des résidus :

	28/4	29/4	1/5	3/5	6/5	Écarts des titres en 0/0		
						Bruts	Corrigés	
E .....	0,9633	0,8669	0,8564	0,8560	0,8554	E-M ...	0,084	0,116
M .....	0,9059	0,8084	0,7979	0,7972	0,7970			
I .....	0,8429	0,7406	0,7304	0,7301	0,7296	E-I....	0,162	0,249

*Résultats.*

Les expériences ont été faites avec des solutions de sels et une substance non-électrolyte, le saccharose. Il y a intérêt à prendre des corps de grands poids moléculaire et lourds, afin de diminuer la poussée hydrostatique. Lorsque le soluté est moins adsorbé que le solvant (cas de saccharose) le titre global de la solution retenue par toile est inférieur à celui du liquide libre; comme la toile externe retient en général plus de solution que la toile M et surtout I, l'effet d'adsorption s'ajoute à celui du champ centrifuge. Pour démontrer celui-ci il faut donc corriger les résultats. Au contraire, pour les sels étudiés ci-après, l'adsorption se manifeste plus pour le soluté que pour le solvant; l'effet, inverse, contrarie celui du champ centrifuge. Néanmoins, comme on va le voir pour HgI,Ba, l'action du champ est déjà manifeste après une certaine durée de rotation :

1° Solution de HgI,Ba à 43 0/0. — Poids moléculaire 846; poids moléculaire apparent dans la solution, 578. Mais ce sel, outre sa dissociation électrolytique en deux ions, est susceptible de se doubler en HgI<sub>2</sub> et 2IK, ce qui fournit de nouveaux ions: en fait le poids moléculaire moyen des éléments dispersés dans le solvant est donc bien plus faible. Dans le tableau ci-dessous les nombres expriment les différences en 0/0 des titres des solutions globales (à la fois libres et adsorbées) retenues par les toiles externe (E), moyenne (M) et interne (I). Les durées sont données en heures.



Différences des titres en 0/0	2,5 H			5 H				10 H	
E-M.....	0,33	0,30	0,18	0,46	0,39	0,35	0,30	0,63	0,72
	moy. 0,27			moy. 0,37				moy. 0,67	
E-I.....	0,13	0,19	0,17	0,85	0,51	0,57	0,76	1,33	1,59
	moy. 0,160			moy. 0,67				moy. 1,46	

Malgré l'effet antagoniste dû à l'adsorption on constate déjà après 2,5 H de centrifugation un accroissement du titre des solutions lorsqu'on s'éloigne de l'axe de rotation. Dans les expériences d'assez longue durée l'écart E-I est sensiblement double de la différence E-M;

2° *Solution de (CN)<sub>2</sub>Hg à 8 0/0.* — Poids moléculaire 273; poids moléculaire apparent, 205. Ce sel est, comme on sait, peu ionisé. Les chiffres placés entre parenthèses représentent les résultats bruts; les autres, les différences de titres après corrections.

Différences des titres en 0/0	0,5 H		2,5 H	5 H			
E-M.....	(0,118)	(0,084)	(0,142)	(0,160)	(0,140)	(0,098)	(0,13)
	0,119	0,116	0,128	0,141	0,118	0,125	0,132
	moy. 0,117			moy. 0,128			
E-I.....	(0,245)	(0,162)	(0,318)	(0,331)	(0,293)	(0,308)	(0,310)
	0,241	0,249	0,359	0,364	0,331	0,387	0,317
	moy. 0,245			moy. 0,350			

Malgré la plus grande dilution l'effet du champ centrifuge est très marqué, même au bout d'une demi-heure;

3° *Solution de saccharose à 20 0/0.* — Poids moléculaire 341; poids moléculaire apparent, 80.

Différences des titres en 0/0	10 H			22 H
E-M.....	(0,18)	(0,18)	(0,12)	(0,23)
	0,16	0,13	0,15	0,12
	moy. 0,14			
E-I.....	(0,77)	(0,58)	(0,37)	(0,73)
	0,49	0,38	0,40	0,37
	moy. 0,42			

L'effet de la centrifugation reste évident même avec les chiffres corrigés. Il semble qu'après 10 H l'équilibre soit déjà atteint;

4° *Solution de (CN)<sub>2</sub>Hg à 8 0/0.* — Résultats obtenus en évaluant les titres des solutions par pesée directe après expression des toiles. Les nombres suivants sont relatifs à 3 expériences d'une durée de 2,5 H.

	E-M	E-I
	0/0	0/0
	0,080	—
	0,106	0,308
	0,150	0,381
Moyennes.	0,112	0,344

Ainsi qu'on l'a fait remarquer, la précision est alors faible et les résultats irréguliers. Néanmoins l'effet de la centrifugation est manifeste;

5° *Solution d'iodure de potassium environ 0,2 normale.* — L'iodure de potassium présente en solution étendue une particularité intéressante: l'adsorption des toiles n'est pas sélective vis-à-vis des éléments de la solution. On s'en aperçoit à ce que le liquide d'imprégnation en excès (non retenu par le tissu et en équilibre avec lui) a sensiblement la même composition que celui qui a servi à l'humecter. Par exemple, une solution de titre 3,292 0/0 a fourni, dans 3 expériences, des excès de liquide (S) dont les titres étaient 3,285, 3,276 et 3,280 0/0. Mettant à profit cette particularité

qui permet d'éviter toute correction, j'ai essayé de voir si l'effet de la centrifugation serait sensible en solution étendue, même pour ce sel dont le poids moléculaire n'est pas très élevé (166) surtout si l'on remarque qu'il donne deux ions. Voici les résultats obtenus après 10 H de rotation avec une solution 0,2 N :

	E-M		E-I
	0/0		0/0
	- 0,005		+ 0,082
	+ 0,002		- 0,035
	+ 0,044		+ 0,104
Moyennes.	+ 0,013		+ 0,050

Il semble donc qu'un effet se manifeste, même dans ce cas.

En résumé, avec un matériel très simple que l'on peut se procurer aisément dans les laboratoires, il est possible de mettre en évidence et d'étudier l'effet du champ centrifuge sur les solutions vraies. La même méthode d'expérimentation se prêterait aussi, semble-t-il, à l'étude de l'effet Soret qui a fait jusqu'ici l'objet de peu de recherches.

(1) GIBBS, *Thermodynamique*, 1876; GOUY et CHAPERON, *Ann. de physique et de chimie*, 1887; P. DUHEM, *J. de physique*, 1888, 9, 391; Van der WAALS, *Z. Phys. Chem.*, 1890, 5, 157; Th. des COUDRES, *Z. Phys. Chem.*, 1893, 12, 143. — (2) LOBRY DE BRYN et VAN CALCAR, *Rec. des Trav. Chim. des Pays-Bas*, 1904, 23, 218. Toutefois il faut signaler que Colley en centrifugeant une solution saline, avait fait naître une différence de potentiel attribuable à la séparation des ions de l'électrolyte. — (3) A. TIAN, *Bull. Soc. Chimique*, 1922, 31, 165. — (4) A. TIAN, *Bull. Soc. Chimique*, 1937, 4, 1937. — (5) OLE LAMM, *Z. Phys. Chem.*, 1928, 138, 313; PEDERSON, *Z. Phys. Chem.*, 1934, 170, A, 41 et *Nature*, 1935, 135, 304. — (6) SVEDBERG et ses collaborateurs (voir la liste de leurs publications) *J. de physique*, 1941, 2 (7), 227. — (7) SVEDBERG, *ibid.*, p. 220. — (8) Le poids du liquide en excès représente environ le huitième de celui ayant servi à humecter les toiles (après 24 heures de contact).

Faculté des Sciences, Marseille.  
Laboratoire de Chimie générale.

N° 46. — Sur quelques complexes des di-imines de la méthyl-2 amino-4 méthylal-5 pyrimidine ; par M. Marcel DELÉPINE (6.11.43).

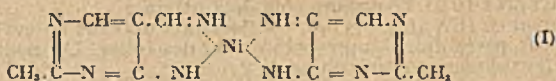
La méthyl-2 amino-4 méthylal-5 pyrimidine se combine aux diamines avec élimination d'eau pour engendrer des diimines. Ces diimines, au même titre que l'imine issue de l'action de l'ammoniacque, donnent des complexes métalliques; on a étudié en particulier, ceux de Ni qui dérivent de l'éthylène-diamine, des propylène-diamines actives et de l'ortho-phénylène-diamine.

Dans ces complexes, la substitution du nickel a forcément lieu sur le NH<sub>2</sub> de l'amine-aldéhyde, ce qui était discutable lorsqu'il s'agissait du dérivé iminé simple (issu de l'ammoniacque). Les nouveaux complexes sont remarquables en ce sens qu'ils donnent des sels et que leur stabilité est de beaucoup supérieure à celle du dérivé iminé simple.

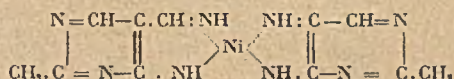
L'activité optique des combinaisons à base de propylène-diamines actives a été déterminée.

On décrit nombre de sels. Toutes ces substances ont des couleurs intenses; leurs solutions ont la couleur du bichromate.

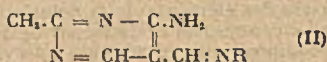
En décrivant le complexe de nickel de l'imine de la méthyl-2 amino-4 méthylal-5 pyrimidine,



ou

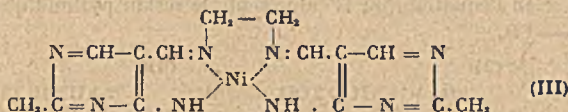


j'avais admis que le nickel remplaçait un atome d'hydrogène de l'aminogène NH de cette aldéhyde-amine (1). On aurait pu tout aussi bien faire porter la substitution sur l'hydrogène de l'iminogène en conservant le NH<sub>2</sub> intact. Cette vue fut singulièrement renforcée dans un autre travail publié avec K. A. Jensen (2), par le fait que si au lieu d'ammoniacque, on emploie une amine primaire, c'est-à-dire que si l'on part d'une alcoylimine-amine, telle que II,



on n'obtient pas de complexes; ici le NH<sub>2</sub> n'est pas substituable par le nickel.

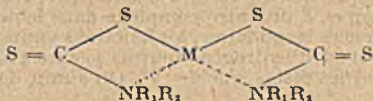
Comme il arrive si souvent en chimie organique, cette constatation n'a aucun caractère de généralité et doit se limiter aux exemples qui l'ont fait éclore. Nous avons effectivement fait allusion à la formation de complexes de nickel à partir de la combinaison d'éthylène-diamine et de la susdite aldéhyde-pyrimidine; dans ce cas, on est bien forcé de changer d'avis et d'admettre que c'est l'aminogène qui est substitué, puisque le groupement iminé n'est plus porteur d'hydrogène. Le complexe a forcément la structure (III):



Le présent travail a précisément pour but de décrire les dérivés issus de l'éthylène-diamine, des propylène-diamine actives et de l'*o*-phénylène-diamine. Il montrera que l'aldéhyde-amine-pyrimidine que j'ai décrite ne le cède en rien, pour la facilité de formation de complexes, aux aldéhydes-amines qui ont fait l'objet de travaux récents de Pfeiffer et de ses collaborateurs (3).

Ce qui est le plus notable, c'est la stabilité des nouvelles combinaisons; il est raisonnable de la rattacher au fait que le nickel constitue l'atome central de trois anneaux stables, puisqu'un anneau à 6 chaînons avec 2 doubles liaisons n'a pas de tension et qu'avec 5 chaînons à liaisons simples il n'en a presque pas, et ce sont ces anneaux qu'on rencontre dans le complexe; ceci étant dit pour le cas de chaînes uniquement carbonées, mais restant plus ou moins valable pour les hétérocycles envisagés.

Toutefois, il ne faut pas oublier que des anneaux à 4 chaînons passant pour tendus, comme ceux des thiosulfocarbamates,



sont aussi d'une grande stabilité (4). Quoi qu'il en soit, le résultat est un ensemble de noyaux ramassés. Il en découle une propriété intéressante. Lorsqu'on incline les complexes en question qui sont de couleur orangée, on voit nettement se dégager des fumées orangées qu'on peut recueillir à l'état cristallin sur un verre de montre; indice d'une volatilisation semblable à celle que j'ai signalée pour les dialcoylthiosulfocarbamates (4) (par exemple, diisobutylthiosulfocarbamates de Cu, Ni, Co).

On réalise très aisément la sublimation du complexe éthylène-diiminé ou propylène-diiminé en plaçant 5 à 10 cg de complexe anhydre au fond d'un tube scellé où l'on a fait le vide à la trompe à mercure et chauffant le fond dans un bain de sable; avant 250°, un sublimé cristallisé forme une belle couronne orangée dans les parties froides. Si l'on est parti d'un complexe à base de propylène-diamine active, on le retrouve avec son pouvoir rotatoire. Il est remarquable de voir ces molécules de poids moléculaire assez élevé servir avec une telle aisance à la volatilisation du nickel.

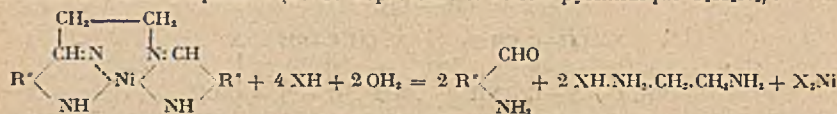
Les nouveaux complexes ressemblent beaucoup à celui qui dérive de l'ammoniaque: même belle couleur orangée, à l'état solide ou dissous, cristallisation en longues et brillantes aiguilles feutrées, à peine solubles dans l'eau froide, peu solubles dans l'acétone, l'alcool absolu, le chloroforme, plus solubles dans l'alcool un peu aqueux, etc... Comme lui ils sont largement hydratés. Mais au point de vue chimique il y a des différences.

Ce qui les distingue nettement du complexe simplement ammoniacal, c'est leur résistance aux acides et à d'autres réactifs, ainsi que leur faculté de donner des sels.

Je rappelle que la technique de l'obtention de la méthyl-2 amino-4 méthylal-5 pyrimidine repose sur la fragilité du complexe de nickel de l'imine ammoniacale: il se dissout certes, dans l'acide acétique dilué en rouge orangé, mais bientôt, même à froid, la teinte vire au vert, par suite de la formation d'acétate de nickel; comme fort heureusement, l'aldéhyde-amine ne forme pas d'acétate, elle se précipite si la concentration le permet; à chaud la décomposition est presque instantanée. Les acides minéraux donnent, sitôt la dissolution effectuée, la coloration verte des sels de nickel.

Il n'y a plus rien de tel avec les complexes à diamine formant cycle. L'acide acétique même à chaud, ne les décompose pas. Les acides minéraux, en quantité modérée, ne les décomposent pas non plus; même à chaud, les solutions restent orangées; toutefois, un excès d'acide fort fait passer la teinte au vert; à ce moment on a un mélange de sels de nickel, de diamine et d'aldéhyde-amine, celle-ci fonctionnant comme base. L'addition d'alcali à ce mélange fait reconstituer le complexe

de sorte que la récupération de l'aldéhyde-amine ne pourrait être atteinte sans difficulté; on y arrive vaguement en traitant le mélange par un excès de sulfure d'ammonium, coagulant le sulfure de nickel par l'acide acétique et filtrant; en concentrant, puis neutralisant, on reforme de la diimine. Celle-ci décomposée exactement par deux équivalents d'acide se transforme en sel de diamine et aldéhyde-amine libre. La résistance aux acides ne tient pas à la diimine, mais au complexe de nickel; si on emploie, par exemple, 4 équivalents d'acide dans l'intention de le détruire selon l'équation (où R' représente le résidu pyrimidique C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>):

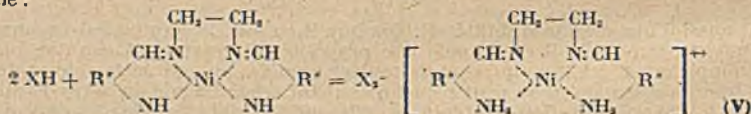


on obtient tout simplement un sel du complexe; ce n'est qu'au delà de 6 équivalents que le nickel est séparé quand on prend les dérivés de l'éthylène et de la propylène-diamine.

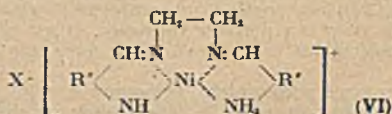
Il y a donc une différence avec les complexes de l'o-amino-benzaldéhyde (dont ceux de Ni) que Pfeiffer dit décomposables par les acides étendus et, par contre, un rapprochement avec ceux de l'aldéhyde-α du pyrrol qui sont stables (3).

De même, alors que le cyanure de sodium, le sulfure de sodium, la diméthylglyoxime attaquent rapidement à chaud le complexe ammoniacal, ils laissent les nouveaux inaltérés.

On verra dans les descriptions particulières que les complexes en question se combinent aux acides pour former des sels fort bien cristallisés. Si cette combinaison avait toujours lieu dans la proportion de deux équivalents d'acide (2 ClH, 2 CH<sub>3</sub>.CO<sub>2</sub>H, SO<sub>4</sub> H<sub>2</sub>, etc.), on aurait pu en inférer que l'on passait d'un complexe dont le nickel est réuni aux quatre atomes d'azote par deux valences principales et deux valences secondaires, à un autre complexe dans lequel cette union n'aurait plus lieu que par des valences secondaires, les fonctions amines se trouvant rétablies par l'apport des deux atomes d'hydrogène fournis par les acides, de façon à former un ion bivalent saturé par les restes d'acide (V). On aurait dans le cas de l'éthylène diamine :

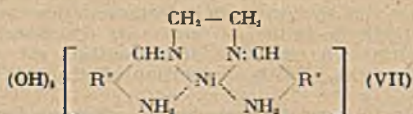


On s'expliquerait ainsi le changement de coloration évident qu'apportent les acides ajoutés aux complexes, mais ce raisonnement ne peut être soutenu, parce que s'il y a des sels avec 2 équivalents d'acide, il y en a aussi avec un seul et même moins; il est vrai que rien ne s'opposerait à l'existence de sels intermédiaires tels que :



Peut-être est-il plus simple d'admettre que les noyaux pyrimidiques fixent les acides au même titre que s'ils étaient libres. Cependant, si la couleur des sels de complexes de nickel reste dans les mêmes nuances, tout en étant affaiblie dans le cas de ceux qui dérivent de l'éthylène-diamine et de la propylène-diamine il y a un changement plus notable pour le sulfate et le complexe de cuivre de la diimine à base d'éthylène-diamine.

A noter enfin qu'à la rigueur on pourrait considérer les complexes comme les hydroxydes (VII) correspondant aux sels, en vertu de leur état d'hydratation; on aurait uniformément le nickel à 4 valences secondaires :



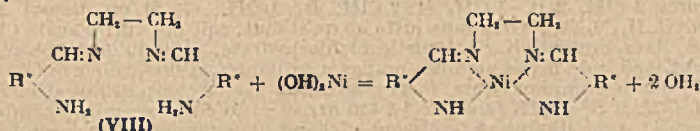
En fait, l'alcool absolu exerce sur les dérivés de l'éthylène-diamine et l'o-phénylène-diamine l'action singulière déjà relatée pour le dérivé simplement iminé; il les change en une poudre fine un peu plus rouge, tandis qu'il se colore peu; si on ajoute de l'eau, la solubilité augmente dans des proportions considérables; ceci s'expliquerait jusqu'à un certain point en admettant une action déshydratante

de l'alcool, avec solubilité faible du complexe déshydraté, alors que l'hydrate serait plus soluble dans l'alcool aqueux. Mais on doit ne considérer cette augmentation de solubilité que comme un fait expérimental; en effet, l'addition de chloroforme (qui dissout à peine le complexe hydraté) fait dissoudre dans l'alcool absolu la poudre fine dont il est parlé plus haut. Inversement, une suspension de 0,05 g environ du complexe de l'éthylène-diamine dans 5 cm<sup>3</sup> de chloroforme colore peu le véhicule; ajoute-t-on 2 cm<sup>3</sup> d'alcool absolu, tout se dissout rapidement, alors que les quantités des véhicules envisagées n'en dissoudraient que peu s'ils étaient seuls. De même pour les deux autres en ce qui concerne ce dernier paragraphe. — Les dérivés de propylène-diamine se dissolvent bien dans l'alcool absolu.

Autre exemple: prend-on dans deux tubes d'essai un peu de complexe d'éthylène-diamine avec de l'alcool méthylique d'un côté, du benzène de l'autre, on a deux suspensions dans un liquide peu coloré; mêle-t-on les contenus des deux tubes, on dissout le tout.

Ces faits rappellent exactement ceux que Hesse a fait connaître depuis longtemps pour les alcaloïdes du quinquina et leurs sels (5), ce dont Schæfer a multiplié les exemples (6).

**Préparations.** — En principe, on fait réagir l'hydroxyde de nickel (HO), Ni sur une diimine VIII (préparée par action de 2 molécules d'aldéhyde sur une de diamine). Soit, en partant de l'éthylène-diamine et appelant R' le résidu pyrimidique C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>:



Ou bien, on prépare d'abord un sel à partir de la diimine et d'un sel de nickel X<sub>2</sub>Ni, ce qui donne la combinaison V. On libère ensuite le complexe base par un alcali (ammoniaque, soude ou potasse).

La marche suivie fut variable, selon les disponibilités des matières premières ou les suggestions d'expériences antérieures. Par exemple, l'éthylène-diamine peut être prodiguée alors que les propylène-diamines actives sont d'une préparation déjà difficile. On pourra donc, pour le complexe d'éthylène-diamine, prendre le double de la diamine nécessaire à la formation de la diimine, la seconde moitié servant à décomposer le sel de complexe formé préalablement par addition de la diimine et d'un sel de nickel (chlorure, sulfate, etc.). Dans le cas de l'ortho-phénylène-diamine cela ne suffit pas, cette base étant trop faible pour décomposer intégralement le sel de complexe; on doit recourir ensuite à une base plus forte pour décomposer celui-ci.

Avec les propylène-diamines actives dont la séparation à l'état de base ne se fait pas sans perte à partir des tartrates de dédoublement, on a pu opérer de la façon suivante: partir directement du tartrate; en déplacer la base par la quantité théorique de soude; former la diimine par addition de l'aldéhyde amine; passer au sel de complexe par addition d'un sel de nickel; libérer le sel de complexe par addition d'une nouvelle dose de soude. On trouvera tous les détails dans ce qui suit.

#### Complexes d'éthylène-diamine.

**Diimine VIII C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>.** — On chauffe au bain-marie pendant 15 minutes 2 g d'aldéhyde-amine dans 10 cm<sup>3</sup> d'alcool méthylique additionné de 1 cm<sup>3</sup> d'hydrate d'éthylène-diamine. Par refroidissement, il y a prise en masse, en raison du feu-trage des fines aiguilles formées. On essore énergiquement, lave avec un peu d'alcool méthylique, puis d'éther. Récolte 1,50 g (le liquide filtré additionné d'un sel de nickel et d'éthylène-diamine donne un peu de complexe).

Fines aiguilles incolores, très peu solubles dans l'eau, peu solubles dans la plupart des solvants organiques. P. F. instant = 280°-281°.

**Analyse**; 37 % de N au lieu de 37,5 pour C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>.

Les acides étendus dissolvent la diimine et la décomposent. Si on veut en récupérer l'aldéhyde, il faut avoir soin de mettre juste 2 éq. d'acide, sinon l'aldéhyde-amine se combinerait à l'acide excédent; si l'on opère en solution concentrée, l'aldéhyde cristallise en majeure partie, le reste pouvant s'extraire (péniblement) par agitation avec du chloroforme. Avec l'acide acétique, un excès n'offre pas les mêmes inconvénients, puisqu'il ne se combine pas à l'aldéhyde-amine.

**Complexe de nickel (III) C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>Ni + 7 OH<sub>2</sub>.** — On prend: aldéhyde-amine, 5 g; éthylène-diamine monohydratée, 6 cm<sup>3</sup>; eau, 6 cm<sup>3</sup>; alcool à 96°, 125 cm<sup>3</sup>. On chauffe sur un bain-marie bouillant; le mélange devient limpide; on ajoute 5 g de chlorure de nickel hexahydraté dissous en 30 cm<sup>3</sup> d'eau. On chauffe encore 15 minutes. Le liquide devient rouge orangé foncé, puis se trouble. Par refroidisse-

ment, il apparaît une abondante cristallisation de belles et longues aiguilles feutrées qu'on essore, lave avec un peu d'eau, puis d'alcool et d'éther (4,8 g). En concentrant le filtrat à moitié par distillation de l'alcool, on obtient une nouvelle cristallisation et, en continuant, une troisième. Au total 7,1 g, ce qui fait présumer une forte hydratation, le poids théorique de complexe anhydre ne pouvant atteindre que 6,47 g. Ce qu'a confirmé l'analyse; c'est un heptahydrate dont 4 mol d'eau partent à 150°.

Trouvé: perte à 150°, 15,45. — ONi, 15,6; 15,6  
Calculé: perte de 4 OH<sub>2</sub>, 14,96. — ONi, 15,54.

Le complexe éthylène-diiminé se présente en longues aiguilles rouge-orangé, brillantes [181-182], à peine solubles dans l'eau froide, un peu solubles dans l'eau bouillante, plus solubles dans l'alcool (voir plus haut les singularités). A titre d'indication, 1 g demande près de 200 cm<sup>3</sup> d'alcool à 90° (ou à 50°) pour se dissoudre à chaud; la solution cristallise par refroidissement.

Les chiffres entre crochets [ ] se rapportent au Code universel des couleurs de E. SÉGUY (Paul Lechevallier, éditeur, Paris). Il s'agit d'une approximation; presque jamais deux couleurs ne s'identifient.

Sels. — On les obtient, soit en saturant le complexe de Ni diiminé par un acide, soit par l'action d'un sel de nickel sur la diimine (B désigne ici C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Ni). Ils sont solubles dans l'eau, plus à chaud qu'à froid, peu solubles dans l'alcool.

*Chlorures* 3 ClH, 2 B, 7 OH<sub>2</sub>, et 2 ClH, B, 3 OH<sub>2</sub>. — Si on dissout 1 g de complexe C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>Ni, 7 OH<sub>2</sub>, dans juste ce qu'il faut, soit 8,4 cm<sup>3</sup> d'acide ClH N/2 bouillant, dans l'intention d'obtenir le bichlorhydrate, puis qu'on laisse refroidir, on obtient 0,85 g de belles aiguilles orangées brillantes, d'une couleur moins rouge [196-197] que le complexe libre, mais elles n'ont pas la composition attendue; on trouve 3 ClH, 2 B, 7 OH<sub>2</sub> (analyse 1). On arrive à un corps de même composition si on prend 1 g de diimine et la dissout à chaud dans 20 cm<sup>3</sup> d'eau contenant 1 g de chlorure de nickel hydraté. Par refroidissement, on obtient 1,2 g de chlorhydrate (anal. 2).

1. Trouvé Cl, 11,1; ONi, 15,7; perte à 100°, 9,8.  
2. Trouvé Cl, 11,1; ONi, 15,9; perte à 100°, 9,9.  
Calculé Cl, 11,26; ONi, 15,8; perte pour 5 OH<sub>2</sub>, 9,5.

De par leur préparation même, on voit combien les sels sont plus solubles que la base. Cette réflexion a une portée générale.

Si on veut avoir le bichlorhydrate, il faut augmenter la dose d'acide et la porter à 12 cm<sup>3</sup> de ClH N/2. Par refroidissement, on obtient 0,7 g d'aiguilles orangées ayant la composition 2 ClH, B, 3 OH<sub>2</sub>.

Trouvé Cl, 14,7; ONi, 15,3; perte à l'étuve, 10,3.  
Calculé Cl, 14,7; ONi, 15,5. — 3 OH<sub>2</sub>, 11,2.

*Nitrate* 2 NO<sub>2</sub>H, B. — On obtient ce sel en dissolvant à l'ébullition 1 g de complexe heptahydraté dans 45 cm<sup>3</sup> d'acide N/10. Il faut ici un volume d'eau plus grand en raison de la faible solubilité du dinitrate. Par refroidissement, on obtient 0,95 g de belles aiguilles orangées brillantes [196], au lieu de 1 g théorique. Chauffé un peu fortement, ce nitrate déflagre; à 100° il ne change pas de poids; à 120°, il se décompose. Des combustions concordantes dues à M. Pinazzi ont donné: C, 34,94; H, 4,54, alors que la formule exige: C, 34,94; H, 3,74; pour Ni, 11,4 au lieu de 12,2.

*Sulfate* SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>, B, 6 OH<sub>2</sub>. — On a préparé ce sel en dissolvant à chaud 1 g de complexe hydraté dans 8,4 cm<sup>3</sup> de SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> N/2 et laissant refroidir; il se dépose de longues et brillantes aiguilles orangé-clair [196-201].

Trouvé S, 5,6; ONi, 13,8; perte à 100°, 18,8.  
Calculé S, 5,7; ONi, 13,3; perte de 6 OH<sub>2</sub>, 19,2.

*Acétate* C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, 2 B, 10 OH<sub>2</sub>. — On a obtenu un sel de cette formule en faisant bouillir 1 g de diimine avec 1 g d'acétate de nickel en 10 cm<sup>3</sup> d'eau; après quelques minutes, il y a dissolution complète et par refroidissement on récolte 0,8 g de belles aiguilles orangées brillantes [196]. La liqueur filtrée est encore très colorée; elle précipite abondamment par l'acide nitrique par suite de la plus faible solubilité du nitrate.

Le dosage de nickel (12,7 0/0) s'accorde bien avec la formule 2 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, B, mais comme la liqueur filtrée avait une forte odeur acétique, on en a douté; une formule C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, 2 B, 10 OH<sub>2</sub>, ou tout assemblage de celle-ci avec la précédente exigerait la même teneur de métal (par exemple 3 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, 3 B, 10 OH<sub>2</sub>). Pour en décider, M. Pinazzi a fait une combustion. C'est la formule C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, 2 B, 10 OH<sub>2</sub>, qui convient.

Trouvé C, 38,0; H, 6,0; Ni, 12,7; perte à 150°, 20,8.  
Calculé C, 37,9; H, 5,9; Ni, 12,4; pour 10 OH<sub>2</sub>, 18,9.

La perte à 150° doit être accompagnée de celle d'un peu d'acide acétique (voir

à l'acétate du dérivé de la propylène-diamine). La formule  $2 C_2H_5O_2$ , B exigerait 45,5 o/o de C. On a donc ici une sorte d'acétate basique.

*Chloroplatinate*  $PtCl_4H_2$ , B,  $3 OH_2$ . — On a dissous 0,5 g de complexe dans 200 cm<sup>3</sup> d'alcool à 50° et ajouté environ 0,2 g de platine sous forme d'acide chloroplatinique dissous dans 20 cm<sup>3</sup> d'alcool. On récolte 0,8 g d'un sel orangé bien cristallisé [196-211] en petites aiguilles assez peu solubles pour que le liquide surnageant soit à peine coloré. Un échantillon a perdu 7,4 0/0 à 100° au lieu de 6,6 calculé pour 3  $OH_2$ .

Trouvé 1° Pt, 24,3; ONI, 7,9. — 2° Pt, 23,8; ONI, 7,8 sur sel sec.  
Calculé Pt, 25,5; ONI, 7,7 pour  $Pt Cl_4H_2$ , B.

Il existe de même un picrate, une bromhydrate, une iodhydrate, des dérivés iodés de l'iodhydrate, une chromo-diammonio-tétrarsulfocyanate, etc. Autrement dit, le complexe se comporte comme une base organique.

### Complexes des propylènes-diamines actives.

J'ai entrepris ces préparations pour voir si les combinaisons complexes auraient ici les pouvoirs rotatoires élevés déjà rencontrés dans des cas analogues. Je suis parti de bases actives à propos du dédoublement desquelles j'ai pu faire quelques observations intéressantes qui figureront dans un article ultérieur (avec Roland Chérifat).

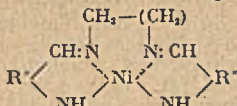
*Diimine* 
$$R' \left\langle \begin{array}{l} CH : N \cdot CH_2 \cdot CH (CH_3) : N : CH \\ NH_2 \qquad \qquad \qquad H_2N \end{array} \right\rangle R''$$
 soit  $C_{11}H_{20}N_2$ . — On chauffe en vase couvert au bain-marie 5,48 g d'aldéhyde avec 1,5 g de propylène-diamine en 75 cm<sup>3</sup> d'alcool à 96°. Il se sépare bientôt de fines aiguilles, incolores, peu solubles dans la plupart des solvants (eau, acétone, benzène, éther, alcools divers, chloroforme), un peu plus solubles dans la pyridine. Par exemple, 100 parties d'alcool éthylique n'arrivent pas à les dissoudre. P. F. 259° (bloc).  
Trouvé N, 36,2 au lieu de 35,9.

Le pouvoir rotatoire a été pris dans l'alcool méthylique à la concentration de 0,0025 à 0,0030. Il est du même sens que celui des propylène-diamines actives et très élevé, soit  $[\alpha]_D = \pm 315^\circ$ .

Par une heureuse circonstance, il se trouve que la solubilité de cette diimine est très grande dans un mélange de volumes égaux de  $CHCl_3$  et  $CH_2O$ , ce qui permet d'obtenir des déviations beaucoup plus fortes. Par exemple, 0,2012 g en 10 cm<sup>3</sup> de mélange sous 2 dm donnent  $\rho = 11^\circ,35$ , soit  $[\alpha]_D = 282^\circ$ ; 0,1913 g, de même  $\rho = 11^\circ,1$ , soit  $[\alpha]_D = 278^\circ$ . Moyenne  $280^\circ$ .

On obtient ces mêmes diimines en faisant agir la soude en proportions exactes sur les tartrates des propylène-diamines en présence de l'aldéhyde-amine.

La diimine racémique fond à 249°-250° et est également peu soluble.



### Complexe de nickel

On peut opérer comme avec l'éthylène-diamine, mais il est préférable de décomposer un des sels ci-dessous décrits par une quantité convenable d'ammoniaque ou de soude au sein d'alcool aqueux à chaud; par refroidissement le complexe cristallise [181-196] en belles aiguilles brillantes.

Il est encore bien plus commode de se servir directement des bitartrates: dextro-bitartrate de propylène-diamine lévogyre et lévo-bitartrate de propylène-diamine dextrogyre qui répondent à la formule  $2 C_2H_5O_4$ ,  $C_6H_{12}N_2$ ,  $2 OH_2$ .

On prend 4,1 g de l'un de ces tartrates. On y ajoute 40 cm<sup>3</sup> de soude N, ce qui est censé mettre l'amine en liberté, puis 2,74 g d'aldéhyde-amine-pyrimidine. On fait bouillir; il se forme un magma cristallin de diimine. On ajoute 2 g de sulfate de nickel  $SO_4Ni$ ,  $7 OH_2$  dissous en 20 cm<sup>3</sup> d'eau et fait bouillir jusqu'à dissolution parfaite. Il en résulte une solution orangée fortement teintée qui contient à ce moment le sulfate du complexe; on y ajoute 20 cm<sup>3</sup> d'alcool, puis 20 cm<sup>3</sup> de soude N; tout reste dissous à chaud. Après refroidissement prolongé, on a une magnifique cristallisation (4 g); lavages sur essoreuse avec de l'eau, puis de l'éther; pas d'alcool fort qui dissoudrait passablement le complexe.

Les complexes des propylène-diamines actives sont beaucoup plus solubles dans l'alcool que celui d'éthylène-diamine. En en faisant recristalliser 1 g à chaud dans un mélange de 5 cm<sup>3</sup> d'alcool et 10 cm<sup>3</sup> d'eau, on en récolte 0,86 g; en employant 5 cm<sup>3</sup> d'alcool et 5 cm<sup>3</sup> d'eau, on n'en retrouverait que 0,60 g. Dans l'alcool absolu, la solubilité ne s'accompagne pas des phénomènes décrits plus haut. La solution alcoolique concentrée précipite par l'éther. L'acétone, le chloroforme, les dissolvent un peu.

L'analyse indique 5 OH<sub>2</sub>. La combustion indiquée ci-dessous, due à M. Baget, a porté sur le dérivé de la propylène-diamine dextrogyre, l'autre analyse sur le dérivé de la propylène-diamine lévogyre.

Trouvé ONi, 16,5; Perte à 100°, 18,44; 19,50.

ONi, 16,1; C, 39,7; H, 6,1.

Calculé ONi, 16,3; C, 39,2; H, 6,15; 5 OH<sub>2</sub>, 19,6.

*Chlorure* ClH. B, 2 OH<sub>2</sub> (venant de propylène-diamine lévogyre). — Préparé en chauffant jusqu'à complète dissolution et laissant refroidir: 1 g de diimine avec 1 g de chlorure de nickel hydraté. Rec. 1 g d'aiguilles rouge-orangé [182-197]; moins soluble que le sulfate.

Trouvé ONi, 17,0; Cl, 7,64. Perte à 100°, 11,0.

Calculé ONi, 16,95; Cl, 8,05. Perte 2 OH<sub>2</sub>, 8,16.

La perte à 100° dépasse celle qui correspond à 2 OH<sub>2</sub>; il est probable qu'il s'échappe un peu d'acide chlorhydrique, parallèlement à ce qui se passe pour l'acétate (voir plus bas).

*Sulfate* SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>, B, 6 OH<sub>2</sub> (venant de base lévogyre). — On fait bouillir ensemble 1 g de diimine et 1 g de sulfate de nickel SO<sub>4</sub>Ni, 7 OH<sub>2</sub> en 10 cm<sup>3</sup> d'eau. Tout se dissout; par refroidissement, la cristallisation est peu abondante; on diminue la solubilité en ajoutant 20 cm<sup>3</sup> d'alcool à 96° et chauffant pour tout dissoudre; après refroidissement, on récolte 1,1 g de belles aiguilles orangées, de couleur moins intense que celle du complexe non salifié.

Trouvé SO<sub>4</sub>Ni, 27,2; S, 5,7; perte à 100°, 18,8.

Calculé SO<sub>4</sub>Ni, 26,9; S, 5,6; perte de 6 OH<sub>2</sub>, 18,8.

*Acétate* 2 C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, B, 6 OH<sub>2</sub> (venant de base lévogyre). — A un mélange en proportions théoriques de l'aldéhyde-amine pyrimidique et de propylène-diamine lévogyre on ajoute une solution aqueuse à 10 0/0 d'acétate de nickel et chauffe jusqu'à dissolution. Par refroidissement, on récolte des cristaux bien formés [181-186] de composition 2 C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, B, 5.5 OH<sub>2</sub>. Il y avait probablement 6 OH<sub>2</sub> à l'origine, mais les résultats analytiques s'accordent tout à fait avec 5.5 OH<sub>2</sub>.

Chauffés 2 h à 100°, ces cristaux perdent 36,9 0/0 de leur poids et leur calcination laisse 12,75 0/0 d'oxyde de nickel. On pourrait se demander si les 36,9 0/0 provenaient d'eau seule, ou d'eau et d'acide acétique. D'où la nécessité d'une combustion (faite par M. Baget).

Trouvé C, 38,8; H, 6,9; ONi, 12,75; perte à 100°, 36,9.

Calculé C, 38,77; H, 6,34; ONi, 12,70; 2 C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub> + 5.5 OH<sub>2</sub>, 37,2.

La combustion indique bien la présence des 2 mol d'acide; la perte à 100° montre que s'échappent à la fois toute l'eau et tout l'acide acétique.

*Pouvoirs rotatoires.* — Les pouvoirs rotatoires des complexes de nickel des propylènes-diamines sont très élevés, ceux des sels moitié moindres, en gros. Ils ont été déterminés, tantôt sur les dérivés dextrogyres, tantôt sur les lévogyres. Pour simplifier, on fera abstraction du sens, étant entendu qu'il est de sens inverse de celui des diimines et partant des diamines actives dont on s'est servi. Semblable observation est faite, par Tschugaeff et Sokoloff (7) pour les dérivés platinés, palladiés, nickelés, de la forme Cl<sub>2</sub> [M. Pn<sub>2</sub>] et par Pfeisier et ses collaborateurs (8) pour les sels de nickel des diimines propyléniques de l'aldéhyde salicylique.

En raison de la couleur intense des solutions, on est obligé d'utiliser des dilutions assez grandes, de sorte que les pouvoirs rotatoires doivent être considérés comme approchés à 15°-30° près.

*Complexe de nickel.* — L'état de dilution de l'alcool a une influence considérable. On le démontre d'une façon irrefragable: 1° En prenant une solution à 0,6 g dans 100 cm<sup>3</sup> d'alcool absolu sous 0,5 dm; 2° en diluant 10 cm<sup>3</sup> de cette solution à 20 cm<sup>3</sup> avec de l'eau et examinant sous 1 dm; 3° en continuant avec 10 cm<sup>3</sup> de la solution précédente qu'on porte à 20 cm<sup>3</sup> avec de l'eau pour l'examiner sous 2 dm. Si l'n'y avait pas d'effet propre à l'eau sur ces dilutions, la déviation devrait être identique dans les trois cas. On a trouvé successivement: 1° 2°,4, soit [α]<sub>D</sub> = 800°; 2° 2°, soit [α]<sub>D</sub> = 666°; 3° 1°,3, soit [α]<sub>D</sub> = 433°. On a encore dédoublé la dernière solution et trouvé sous 2 dm, non 0°,65, mais 0°,4, soit [α]<sub>D</sub> = 300°. L'effet déprimant est bien dû à l'eau et non à la dilution, car si l'on prend 5 cm<sup>3</sup> de la solution primitive pour les étendre à 20 avec de l'alcool absolu, on retrouve 2°,4. Si on dilue avec du chloroforme, on a même une petite augmentation.

Si on dilue 10 cm<sup>3</sup> de la solution primitive à 0,6 g 0/0 avec 0,27 cm<sup>3</sup> de ClH normal et de l'eau pour parfaire 20 cm<sup>3</sup>, ce qui change la base en dichlorhydrate, on n'observe qu'une déviation de 2°,35 sous 2 dm, soit [α]<sub>D</sub> = 390°, alors que sans acide on avait 666°. Les sels ont donc un pouvoir rotatoire plus faible que la base dans une solution alcoolique de même titre. Si on ajoute encore autant d'acide et chauffe 1 demi-heure au bain-marie, on retrouve la déviation primitive, preuve que 4 mol d'acide, à ces dilutions, ne décomposent pas le complexe (ce qui a été dit qualitativement plus haut). Mais si on ajoute 0,1 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique



concentré, la solution chauffée devient inactive (au pouvoir rotatoire très faible du chlorhydrate de propylène-diamine près).

Dans le chloroforme, on a trouvé  $[\alpha]_D = 830^\circ$  ( $c = 0,31$ ). Dans la pyridine, en opérant (comme avec l'alcool) par dilutions successives avec de l'eau, on a eu : pyridine pure,  $879^\circ$ ; pyridine à  $1/2$ ,  $727^\circ$ ; pyridine à  $1/4$ ,  $661^\circ$ . Les effets sont dans le même sens, atténués.

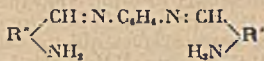
J. P. Mathieu a bien voulu examiner la solution alcoolique sous diverses radiations; les observations sont difficiles, mais elles semblent bien conduire à une légère anomalie. Les chiffres ont été :

$\gamma$	0,620	0,589	0,578	0,546	0,530	0,496
$[\alpha]_D$	$750^\circ$	$820^\circ$	$940^\circ$	$1110^\circ$	$1100^\circ$	$1000^\circ$

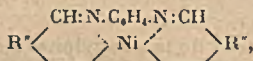
Le sulfate, dans l'alcool à  $50^\circ$ , a donné  $[\alpha]_D = 330^\circ$ , d'où  $[M]_D = 1900^\circ$  (pour  $\text{SO}_4\text{H}$ , B,  $6 \text{ OH}_2$ ), ce qui correspond bien à la valeur trouvée pour la base en présence de 2 mol de  $\text{ClH}$ , soit  $[M]_D = 1800^\circ$ . Par contre, l'acétate dans l'alcool à  $1/2$  donne  $[\alpha]_D = 630^\circ$ , d'où  $[M]_D = 3700^\circ$  (pour 2  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ , B,  $5,5 \text{ OH}$ ); on trouve sensiblement le même pouvoir rotatoire que pour la base même,  $[M]_D = 3670^\circ$ , ce qui donne à penser que l'acétate est peu dissocié comparativement aux sels.

*Nota.* — J'ai conservé ici les mots lévogyre et dextrogyre pour désigner les propylène-diamines d'après leur sens de rotation (en solution aqueuse); d'après Reihlen (et ses collaborateurs) il faut écrire  $d$  (—) pour la base qui tourne à gauche et  $l$  (+) pour celle qui tourne à droite (9).

#### Complexes de l'*o*-phénylène-diamine.



*Diimine* ou  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_4$ . — On dissout 2,74 g. (0,02 mol) d'aldéhyde-amine et 1,10 g (0,01 mol) d'*o*-phénylène-diamine dans  $40 \text{ cm}^3$  d'alcool à  $96^\circ$  et porte à l'ébullition sur le bain-marie. Il se fait un bloc de fines aiguilles; on laisse refroidir et essore. Récolte 2,30 g; en concentrant les eaux-mères, on en retrouve encore près de 1 g. Cette diimine est en aiguilles un peu jaunes, à peine solubles dans l'eau froide, assez soluble dans l'alcool chaud, un peu soluble dans l'éther. Les solutions sont un peu jaunes; on ne saurait affirmer que quelque produit d'altération de l'*o*-phénylène-diamine n'intervient pas dans cette coloration. P. F. vers  $180^\circ$  avec sublimation.



*Complexe de nickel* soit  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{Ni}$ ,  $7 \text{ OH}_2$ . — On l'a préparé en décomposant par l'ammoniaque étendu le chlorure décrit plus loin. Il se forme de fines aiguilles de complexe; on les dissout à l'ébullition dans 50 p d'alcool à  $50^\circ$  ou 100 p d'alcool à  $40^\circ$ . Par refroidissement, le complexe cristallise en belles aiguilles plates, qu'on essore, lave à l'alcool et à l'éther. Leur couleur [167] est plus rouge que celle des précédents complexes. C'est aussi un produit fortement hydraté, à 7 mol d'eau.

Trouvé  $\text{ONi}$ , 14,3; perte à  $100^\circ$ , 22,7  
Calculé  $\text{ONi}$ , 14,1; perte de  $7 \text{ OH}_2$ , 23,8.

*Chlorure*  $\text{ClH}$ , B,  $4 \text{ OH}_2$ . — On dissout 2 g d'aldéhyde-amine et 2 g de chlorure de nickel hydraté au bain-marie dans  $40 \text{ cm}^3$  d'eau et  $40 \text{ cm}^3$  d'alcool; on ajoute 2 g d'*ortho*-phénylène-diamine et chauffe 1 heure. Le liquide se colore fortement en rouge orangé et par refroidissement dépose de belles aiguilles brillantes, de couleur rouge acajou [111] qu'on essore et lave avec un mélange de 2 p. d'alcool et 1 d'éther. Récolte, 3,20 g. Ces cristaux sont solubles dans l'eau et sont non pas la base, mais un chlorhydrate répondant à la formule  $\text{ClH}$ , B,  $4 \text{ OH}_2$  (avec un sensible déficit en acide chlorhydrique). On a trouvé environ 0,8  $\text{ClH}$ , B,  $4 \text{ OH}_2$ ; soit 0/0  $\text{SO}_4\text{Ni}$ , 29,44;  $\text{Cl}$ , 5,63; perte à  $100^\circ$ , 14,2 et 14,8 au lieu de 30,6; 5,63; 14,3.

Dans cette préparation, comme dans la suivante, il y a plus de 2 mol d'*o*-phénylène-diamine pour deux d'aldéhyde; la molécule supplémentaire ne suffit pas pour décomposer le sel jusqu'au terme du complexe pur.

*Sulfate*  $1/2 \text{ SO}_4\text{H}_2$ , B,  $8 \text{ OH}_2$ . — On obtient ce sel en remplaçant dans la préparation précédente le chlorure de nickel par du sulfate. Au bout de 5 minutes il apparaît des cristaux, dont la quantité augmente, de sorte qu'après 1 heure tout semble pris en masse. Après refroidissement, on récolte 4 g de beaux cristaux rouge-orangé [171] solubles dans l'eau chaude, moins dans l'eau froide, peu solubles dans l'alcool. J'avais d'abord cru qu'en raison d'un excès de diamine ces cristaux étaient le complexe de nickel même, mais la combustion ayant donné des chiffres de carbone trop faibles, il fut vérifié qu'il s'agissait d'un sulfate ayant la formule ci-dessus :

Trouvé C, 36,6; H, 5,4; Ni, 9,8; S, 3,0; perte à 105°, 21,1.  
Calculé C, 36,24; H, 5,53; Ni, 9,85; S, 2,6; perte de 7 OH, 21,1.

Bien qu'il n'y ait que 21,1 0/0 de perte, ce qui correspond à 7 OH, j'ai supposé qu'il y en avait 8, la combustion s'accordant mieux avec cette formule.

Il est évident qu'on pourrait étendre ce travail à d'autres complexes ayant pour atome central un autre métal que le nickel. J'ai préparé un sulfate du complexe de cuivre de la diimine de propylène-diamine active, en dissolvant à chaud 0,80 g de SO<sub>4</sub>Cu, 5 OH, avec 1 g de diimine dans 10 cm<sup>3</sup> d'eau. Par refroidissement, on obtient des cristaux couleur lie de vin [128] solubles dans l'eau avec cette teinte (poids 1,08 g). C'est un sulfate de formule SO<sub>4</sub>H, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>Cu, 4 OH.

Analyse : Trouvé Cu, 11,6; S, 5,8; perte à 100°, 11,7.  
Calculé Cu, 11,68; S, 5,89; perte de 4 OH, 13,2.

L'eau partirait lentement à 100°. La solution traitée par un alcali donne un précipité de fines aiguilles qu'on fait cristalliser facilement dans l'alcool aqueux; couleur rosée, lilas pâle.

Cet essai avait été fait dans l'intention de déterminer le pouvoir rotatoire. La couleur intense de solutions empêche toute détermination exacte avec la lumière du sodium.

Avec la diimine de l'éthylène-diamine et le sulfate de cuivre, on obtient de belles aiguilles couleur rouge cuivre [160]; la base est beaucoup plus claire, de couleur rosée indéfinissable [180-130].

Les solutions de ces sulfates, à concentration faible, ont absolument la couleur des solutions de sels de cobalt II amenées à une dilution appropriée.

En terminant, je remercie vivement M. Darzens qui m'a procuré de la propylène-diamine avec laquelle j'ai pu préparer les bases actives qui m'étaient nécessaires. Je remercie aussi les jeunes chimistes de M. Dufraisse, MM. Pinazzi, Baget et Mileur qui ont effectué les microcombustions relatives dans ce travail.

(1) M. DELÉPINE, *Bull. Soc. Chim.*, 1938[5], 5, 1539. — (2) M. DELÉPINE et K.-A. JENSEN, *Bull. Soc. Chim.*, 1939 [5], 8, 1663. — (3) *J. prakt. Chem.*, (2), 1937, 149, 217. — (4) M. DELÉPINE, *Bull. Soc. Chim.*, 1908 [4], 3, 643. — (5) O. HESSE, *Ann. der Chem.*, 1875, 176, 189. — (6) G.-L. SCHAEFER, *Am. J. of Pharm.*, 1913, 85, 439. — (7) TSCHUGAEFF et SOKOLOFF *Ber. chem. Ges.*, 1907, 40, 3461; 1909, 42, 55. — (8) *J. prakt. Chem.*, (2) 1938, 150, 261-316 — (9) H. REIDEN, S. WEINBRENNER et G. V. HESSLING, *Ann. der Chem.*, 1932, 494, 143

#### N° 47. — Sur le dédoublement de la propylène-diamine; emploi de diimines comme test; par MM. Marcel DELÉPINE et Roland CHÉRITAT (6.11.43).

Les données antérieures portent à considérer comme délicate la surveillance de la marche du dédoublement de la propylène-diamine par les acides tartriques. Les auteurs ont trouvé dans la diimine de la méthyl-2 amino-4 méthyl-5 pyrimidine une substance aisée à préparer, sans isoler la diamine, à partir des tartrates acides formés au cours même du dédoublement et possédant un pouvoir rotatoire suffisamment élevé pour une bonne détermination du degré d'activité de la diamine. L'aldéhyde *p*-nitrobenzoïque, d'un accès plus commode, peut concourir aux mêmes fins. On donne par la même occasion la marche du dédoublement qui se doit classer parmi les faciles à réaliser.

Accessoirement, on a vu que ces diimines dissoutes dans l'acide acétique (ou l'acide propionique) perdaient une partie de leur pouvoir rotatoire; d'où il résulte un moyen de révéler la présence de très petites quantités d'eau dans ces acides (préexistante ou introduite par les manipulations).

Le dédoublement de la *dl*-propylène-diamine par l'acide tartrique sous forme de tartrate acide s'effectue très bien; il nous a semblé cependant utile de faire connaître quelques observations à ce sujet; puisque la technique des dédoublements est purement empirique, elle ne peut que profiter des précisions qu'on lui apporte, par exemple, un moyen d'en suivre les étapes; c'est le but de notre exposé.

Baumann (1), qui a le premier exécuté le dédoublement de la propylène-diamine, purifiait le tartrate acide dextrogyre de propylène-diamine lévogyre qui est le sel le moins soluble, si on part d'acide tartrique ordinaire, jusqu'à ce que son point de fusion fût de 141°; Tschugaëff et Sokoloff (2) ont opéré de même et atteignirent 143°. Dans les deux cas, les auteurs firent 10 cristallisations successives; Tschugaëff et Sokoloff constatèrent en outre, qu'avec 15 cristallisations il n'y avait plus de changement du pouvoir rotatoire de la base obtenue après dix.

Pour ce contrôle, Tschugaëff et Sokoloff suivirent une marche certainement pénible, car ils tinrent à avoir la base pure (anhydre) pour en prendre le pouvoir rotatoire; cela nécessite: séparation de la base de son tartrate acide, transformation en chlorhydrate, mise en liberté de la base de ce dernier par la potasse, dessi-

cation de la base par la potasse, puis la baryte anhydre, distillation sur le sodium, et c'est une nécessité puisque les auteurs arrivèrent à  $[\alpha]_D = -29^{\circ},7$ ,  $d_D^{25} = 0,8588$ , alors que Baumann s'était contenté de  $-20^{\circ},96$  avec  $d_D^{25} = 0,912$ ; ce dernier aurait pris le monohydrate pour la base anhydre. On voit ici l'effet de l'eau. D'après nos mesures, des solutions de base issues de l'acide tartrique ordinaire titrant de 3 à 10 0/0 auraient  $[\alpha]_D = -12^{\circ},3$  et leur rotation ne changerait pas par addition de soude (en quantité modérée). Ce pouvoir rotatoire serait certainement plus commode à déterminer, mais il serait trop peu élevé ( $0^{\circ},7$  à  $2^{\circ},5$  sous 2 dm) pour conduire à des données tout à fait précises, l'erreur de la polarimétrie se conjuguant ici avec celle d'un titrage volumétrique avec indicateur coloré; il exige la libération de la base, opération ennuyeuse, celle-ci ne distillant bien que si elle est relativement concentrée.

On aurait pu, théoriquement, prendre directement le pouvoir rotatoire des tartrates acides; il se trouve que l'effet de la base est nul ou à peu près, de sorte qu'il n'y a rien à tenter dans ce sens. La démonstration la plus simple a consisté à prendre le pouvoir rotatoire d'une solution de propylène-diamine ayant  $[\alpha]_D = -12^{\circ},1$ , soit  $\rho = -0^{\circ},25$  pour 0,1036 g en 10 cm<sup>3</sup> d'eau, puis à la changer en acémate acide; on n'a pu ensuite discerner de rotation, par suite de la faiblesse d'activité optique de la base combinée à l'acide tartrique. C'est ce qu'ont pensé également Reihlen et ses collaborateurs (3) qui disent qu'à la fois le pouvoir rotatoire de l'ion basique est très petit et le tartrate acide peu soluble, de sorte que la marche du dédoublement est difficile à suivre. Ce sur quoi ils ont effectué 9 cristallisations dans une partie d'eau bouillante et obtenue 22 g de tartrate acide pur à partir de 60 g brut.

A la rigueur, on pourrait transformer la propylène-diamine active en un corps solide, tel que le chlorure de palladium-II-bis-propylène-diamine  $Cl_2[Pd(Pn)_2]$ , substance bien cristallisée, incolore, bien soluble, ayant  $[\alpha]_D = \pm 79^{\circ},25$ , en s'astreignant à une récolte totale, mais c'est une manipulation un peu compliquée et, en tout cas, plutôt coûteuse (2).

Aussi, avons-nous tourné notre attention sur la possibilité d'utiliser les diimines (bases de Schiff) dont un exemple était fourni par les combinaisons des propylène-diamines actives avec la méthyl-2-amino-4-méthylal-5-pyrimidine dont il est question dans un précédent article. Il a été indiqué que ces combinaisons avaient un pouvoir rotatoire de  $\pm 315^{\circ}$  dans l'alcool méthylique, mais qu'on pouvait lire jusqu'à  $11^{\circ}$  et plus si l'on utilisait un mélange de volumes égaux d'alcool méthylique et de chloroforme, avec une trace de pyridine. L'intérêt de ces diimines était surtout qu'il n'est pas nécessaire de partir de la base libre, les tartrates acides au moyen desquels s'effectuent les séparations pouvant être utilisés tels quels. Voici le mode opératoire.

On prend 0,41 g de tartrate acide (ce qui ne consomme que 0,074 g ou 1/1000 de mol de diamine); on les dissout dans 4 cm<sup>3</sup> de soude N qui sont censés former du tartrate neutre de sodium en mettant la diamine en liberté; on ajoute 0,274 g (2/1000 de mol) d'aldéhyde-amine avec 4 cm<sup>3</sup> d'alcool et chauffe sur un bain-marie pendant 1/4 d'heure dans un petit ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux. On récolte au moins 0,25 g de diimine qu'on essore, lave avec quelques cm<sup>3</sup> d'eau, puis un peu d'alcool et d'éther. Sans aucune recrystallisation, cette diimine sert aux déterminations polarimétriques. Comme la solubilité dans l'alcool et divers autres solvants est très limitée alors que dans l'acide acétique elle est beaucoup plus forte, nous avons aussi songé à l'emploi de cet acide, mais nous avons dû y renoncer en raison des phénomènes dont nous parlons dans une note complémentaire.

Il était dès lors tout indiqué de chercher si d'autres aldéhydes ne pourraient pas remplacer la méthyl-2-amino-4-méthylal-5-pyrimidine, d'autant plus que cette dernière est plutôt une matière rare.

Il s'est trouvé que l'aldéhyde *p*-nitrobenzoïque convient tout à fait. Sa diimine s'obtient à partir des tartrates acides aussi aisément que la précédente; dans les mêmes conditions opératoires, 0,30 g de cet aldéhyde donnent 0,32 g de diimine à partir de 0,41 g de tartrate acide. On obtient ainsi de petites aiguilles de couleur jaune à peine visible,  $F = 162^{\circ}$  (bloc), très peu solubles dans l'eau et l'alcool, mais assez solubles dans le chloroforme, la pyridine et le benzène pour donner des rotations élevées. Si l'on emploie le chloroforme qui risque d'être acide il est bon de lui ajouter 2 gouttes de pyridine par 10 cm<sup>3</sup> afin de neutraliser éventuellement l'acidité qu'il pourrait présenter. Voici nos résultats :

I. Subst.	0,1003 g; CHCl <sub>3</sub>	3 cm <sup>3</sup> ; $l = 1$ dm; $\rho = 8^{\circ},5$ ; $[\alpha]_D = 255^{\circ}$
II.	0,1013 g; CHCl <sub>3</sub>	10 cm <sup>3</sup> ; $l = 2$ dm; $\rho = 5^{\circ},17$ ; $255^{\circ}$
III.	0,1076 g; C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N	10 cm <sup>3</sup> ; $l = 2$ dm; $\rho = 6^{\circ},55$ ; $304^{\circ}$
IV.	0,1120 g; C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	10 cm <sup>3</sup> ; $l = 2$ dm; $\rho = 6^{\circ},75$ ; $300^{\circ}$

Il est évident qu'on est en mesure de suivre avec précision les fluctuations des tartrates acides récoltés. Nous avons ainsi pu constater que le dédoublement était

plus rapide qu'on pouvait le croire d'après les auteurs précédents. Avant de l'exposer, nous donnerons quelques indications sur les sels tartrates acides.

Nous ajouterons aussi que les derniers travaux apprennent que pour l'acide tartrique ordinaire dextrogyre, c'est la notation  $l (+)$  qui conviendrait, de même que pour la propylène-diamine dextrogyre, — soit  $d (-)$  pour leurs antipodes. Pour ne pas compliquer, nous appellerons  $A_+$  et  $B_+$  l'acide et la base qui tournent à droite,  $A_-$  et  $B_-$  leurs antipodes.  $A_+$  sera l'acide tartrique ordinaire et  $A_-$  l'acide tartrique gauche.

Le sel le moins soluble résulte de la combinaison de l'acide tartrique avec la diamine de pouvoir rotatoire contraire, soit  $2 A_+, B_-$  et  $2 A_-, B_+$ . Il se dissout dans 35 p d'eau environ à  $20^\circ$ , dans bien moins de 2 p d'eau avant  $100^\circ$ . Le sel le plus soluble  $2 A_+, B_+$  et  $2 A_-, B_-$  se dissout dans moins de 4 p d'eau à  $20^\circ$ . L'un et l'autre sont, non pas anhydres, mais dihydratés. Nous avons pris la peine de nous en assurer par une analyse complète pour le sel  $2 A_-, B_+$  (dont la semi-microcombustion est due à M. Amiard). La déshydratation doit être conduite lentement à  $90^\circ$ , sinon le sel s'altère.

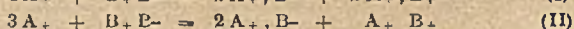
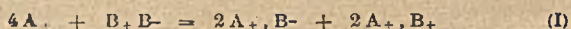
Trouvé C 32,15 H 6,23

C 32,07 H 6,31 N 6,87 perte à  $90^\circ$  8,60

Calculé C 32,19 H 6,40 N 6,83 2 OH, 8,78 pour  $2 C_4H_6O_6$ ,  $C_3H_{11}N$ , 2 OH,

Le sel  $2 A_+, B_+$  a été préparé à l'état cristallisé avec les doses théoriques d'acide et de base, évaporation lente et cristallisation. N trouvé 6,74 au lieu de 6,83 pour un dihydrate; perte en 3 heures à  $100^\circ$ , 7,26 0/0; il semble retenir l'eau plus fortement que son isomère. Il fond, projeté sur le bloc, dès  $125^\circ$  comme s'il se liquéfiait dans son eau de cristallisation. Mais si l'on part de  $110^\circ$ - $120^\circ$ , il se déshydrate d'abord sans fusion pour ne fondre que vers  $140^\circ$ - $141^\circ$ , presque comme son stéréoisomère.

Tout d'abord, au lieu d'employer 2 mol d'acide tartrique pour une de base selon l'équation (I), nous n'en avons employé que 3 pour 2 de base, dans l'opération initiale, avec l'intention de réaliser la réaction II, c'est-à-dire de faire passer la base antipode de celle du sel séparé, à l'état de sel neutre et non de sel acide;

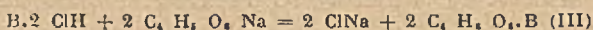


De cette façon, s'il y avait isomorphisme et syncrystallisation entre  $2 A_+, B_-$  et  $2 A_+, B_+$ , ce qui n'est pas rare, on évite cet inconvénient peu favorable à leur séparation. Reihlen (3) avait aussi conseillé 1 mol 1/2 d'acide pour une de base.

Avec 10 g de propylène-diamine racémique et 30 g d'acide tartrique ordinaire en 75 cm<sup>3</sup> d'eau qu'on chauffe jusqu'à dissolution complète et laisse refroidir, on récolte 22 g de cristaux, alors que les 10 g de base pourraient en donner 27,7 g (dihydratés). Par trois recristallisations successives dans 2 p d'eau bouillante on a obtenu 20, puis 18 et 17 g (chiffres arrondis).

D'après les rotations de la diimine-pyrimidique nous avons vu qu'à la 2<sup>e</sup> recristallisation, le bitartrate était pur. On doit, par prudence, en faire une troisième.

Pour avoir la base dextrogyre, nous avons récupéré la base des eaux-mères, en les distillant à la vapeur avec un excès de soude. On pourrait changer cette base en tartrate gauche acide, mais elle assez diluée et l'évaporation colore sensiblement les tartrates; nous avons préféré la changer en chlorhydrate par évaporation à sec après neutralisation par l'acide chlorhydrique. Ce chlorhydrate (riche en base dextrogyre) fut alors traité par la quantité théorique d'acide tartrique gauche à demi neutralisé par la soude conformément à l'équation :



Comme la base B était ici non plus racémique, mais riche en forme dextrogyre, le rendement fut élevé. 10 g de bichlorhydrate furent traités par 20 g d'acide tartrique gauche changés en tartrate acide par 13,3 cm<sup>3</sup> de soude N; on ajouta 45 cm<sup>3</sup> d'eau et chauffa jusqu'à dissolution. On récolta 23 g de tartrate acide d'une richesse très poussée. Par l'emploi de la diimine *p*-nitrobenzoïque, il fut vérifié que deux recristallisations en 2 p d'eau donnaient une base pratiquement pure. Une troisième parfait la purification. A noter qu'une cristallisation dans 2 p d'eau peut équivaloir presque à deux cristallisations dans une partie comme le faisait Reihlen (3).

On est donc à même de suivre les opérations en ne consommant que quelques décigrammes de tartrate acide et cela par une manipulation des plus aisées.

Il est évident qu'il y a sans doute des aldéhydes qui donneraient des diimines encore plus actives. Nous avons seulement noté que l'aldéhyde *m*-nitrobenzoïque conduit aussi facilement que son isomère à une diimine en fines aiguilles incolores, fus. à  $160^\circ$  (bloc). Elle a donné  $[\alpha]_D = 153^\circ$  dans le chloroforme pyridiné.

## NOTE COMPLÉMENTAIRE.

*Un moyen singulier de déceler l'eau dans un acide organique.*

Nous avons rapporté dans le corps de notre article que l'acide acétique ne pouvait servir de solvant pour les diimines. Nous nous sommes trouvés effectivement devant des phénomènes imprévus qui se rapportent ici à la diimine de la méthyl-2 amino-4 méthyl-5 pyrimidine et d'une propylène diamine active.

En effet, une solution à 3,33 0/0 dans de l'acide acétique cristallisable pour cryoscopie a montré une mutarotation rapide de 1°,8 à 1°,6 en 10 minutes pour s'arrêter après 7 heures à 0°,7, qu'elle marquait encore le lendemain.

Nous avons pensé que cet effet était dû à l'eau et, effectivement, si on en ajoute, la rotation tombe à 0° rapidement. On aurait donc eu un effet hydrolytique progressif dû à une toute petite quantité d'eau contenue dans l'acide acétique; pour une hydrolyse totale de 3,4 g de diimine il n'en faudrait que 0,20 g.

Cette réaction permet donc, en théorie, de se rendre compte si un acide est exempt d'eau. Nous nous sommes alors demandé si de l'acide propionique distillé exprès et qui bout plus haut que l'acide acétique contiendrait aussi de l'eau. Pour une solution à 3,33 0/0 sous 1 dm nous avons observé successivement : après 14, 44, 100 et 1080 minutes, 3°,6; 1°,5; 1°,1; 1°,1 c'est-à-dire que cet acide contenait également de l'eau. Toutefois l'arrêt se produisait à un stade moins avancé. Nous avons alors fait bouillir notre acide propionique pendant quelques minutes, puis pendant une heure, avec 1/100 d'anhydride acétique. Les rotations, toujours pour une solution à 3,33 0/0 de diimine sous 1 dm ont été les suivantes (on n'en reproduit qu'une partie).

Eb de quelques minutes		Eb d'une heure	
Après	7 minutes	Après	6 minutes
	6°,26		7°,86
	14		7°,23
	21		5°,90
	31		184
	4°,13		5°,86
	75		
	3°,00		
	480 et plus		
	1°,74		

Il n'y a pas de doute que l'anhydride acétique s'empare d'une certaine quantité d'eau, mais pas instantanément, puisque le chauffage pendant une heure en laisse moins que lorsqu'il ne s'est exercé que quelques minutes. De la dernière observation, on déduirait pour l'origine une rotation de 8°,4 (soit  $[\alpha]_D = 252^\circ$ ), avec une destruction d'un tiers de la diimine primitive, ce qui revient à dire que 100 cm<sup>3</sup> d'acide propionique bouilli une heure avec l'anhydride acétique contiendraient encore 0,060 g d'eau; comme on a employé un tube de 2 cm<sup>3</sup>, il n'aurait fallu que 0,0012 g d'eau. On arrive à se demander si cette faible quantité d'eau n'est pas introduite du fait de la substance, des transvasements, des récipients, pipettes et tubes dont on s'est servi. Quoi qu'il en soit, cette mutarotation est un moyen assez singulier pour en révéler la présence. On a observé aussi une mutarotation avec le dérivé p-nitrobenzoïque dans l'acide acétique.

(1) G. BAUMANN, *Ber. d. chem. Ges.*, 1895, 28, 1176. — (2) L. TSCHUGAEFF et W. SOKOLOFF, *Ber. d. chem. Ges.*, 1907, 40, 3461. — (3) H. REIHLEN, E. WEINBRENNER et G. V. HESSLING, *Ann. der Chem.*, 1932, 494, 143.

N° 48. — Étude de la précipitation du sulfate de baryum en présence de l'ion phosphorique; par M. Paul PIERRON (4.11.43).

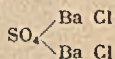
Quand le sulfate de baryum est précipité d'une solution contenant l'ion phosphorique, il entraîne des quantités importantes de produits étrangers; la qualité de ces produits dépend des conditions dans lesquelles l'opération a été faite. Si le chlorure de baryum est ajouté en une seule fois et s'est trouvé en excès pendant le dépôt du précipité, celui-ci est constitué par un complexe sulfate de baryum-phosphate tribarytique. Si le sel de baryum est ajouté goutte à goutte et dans certaines conditions, on a un complexe sulfate de baryum-phosphate monobarytique.

Ces complexes sont capables de s'hydrolyser sous l'influence du milieu acide ambiant. On constate alors dans le produit entraîné un défaut d'acide phosphorique par rapport au baryum.

Quand on traite une solution sulfurique par le chlorure de baryum, le précipité obtenu entraîne fréquemment une partie des sels étrangers qui s'y trouvent. Cet entraînement est parfois assez intense; cela rend alors impossible l'emploi de la méthode pondérale pour le dosage de l'ion sulfurique.

Ce phénomène, signalé depuis longtemps déjà par Fresenius, a fait depuis l'objet d'assez nombreuses études (1); il existe nettement quand la précipitation a lieu en présence des sulfates de nombreux métaux, notamment des trivalents; il apparaît également quand la solution contient des sels alcalins, notamment les nitrates et les chlorates.

Il semble être considéré dans la littérature comme devant être attribué à une adsorption physique du sel par le précipité de sulfate de baryum; un auteur (2) cependant, dont les études ont porté sur la précipitation en présence de chlorure de sodium a cru devoir émettre l'hypothèse que cet entraînement pouvait être dû à une véritable fixation chimique par la formation d'un composé dont la formule aurait la forme :



mais aucun fait évident n'est à l'appui de cette manière de voir. Il est vrai que la proportion de sel étranger contenu dans le précipité obtenu dans ces conditions est bien trop faible pour permettre de faire une étude précise.

Or nous avons constaté qu'en opérant en présence de l'ion phosphorique dans des conditions choisies pour qu'aucune précipitation de phosphate de baryum ne soit possible comme avec une solution d'acide phosphorique ou de phosphate de soude additionnée de la quantité nécessaire d'acide chlorhydrique pour libérer tout l'acide phosphorique, la proportion d'impuretés pouvait être très élevée; son analyse nous a permis de constater des faits capables de nous éclairer sur la nature du phénomène d'entraînement.

#### Essais effectués.

a) 10 cm<sup>3</sup> de SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> N sont additionnés de 1 cm<sup>3</sup> de ClH concentré, 200 cm<sup>3</sup> d'eau, une quantité croissante de PO<sub>4</sub>H<sub>3</sub>, et précipités à l'ébullition par 20 cm<sup>3</sup> de Cl<sub>2</sub>BaN, ajoutés goutte à goutte; on a un entraînement qui atteint 9,9 0/0 d'impuretés par rapport au poids du précipité total, quand la solution contient 10 cm<sup>3</sup> d'acide phosphorique pur;

b) Si on effectue la précipitation en présence de 10 cm<sup>3</sup> de PO<sub>4</sub>H<sub>3</sub>, toutes les autres conditions étant les mêmes, mais les 20 cm<sup>3</sup> étant ajoutés à l'ébullition d'un seul coup, et la filtration faite aussitôt, l'impureté du précipité atteint 20 0/0 de son poids et est constituée — chose curieuse puisqu'on est en milieu très acide — par du (PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ba, (sa teneur en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est de 23 à 24 0/0);

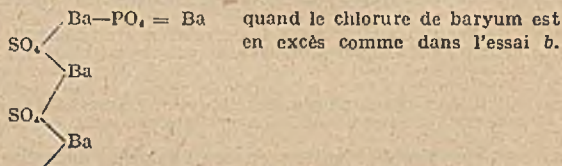
c) Si on opère comme en b, mais si on fait précéder la filtration d'une ébullition de 30 minutes en laissant un peu concentrer la liqueur, la proportion d'impureté dans le précipité est plus faible (13 à 14 0/0) et elle est constituée par un corps contenant un léger excès de baryum par rapport à P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (teneur en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: 21 à 22 0/0);

d) Si on opère la précipitation goutte à goutte en 15 minutes et fait bouillir 15 minutes avant de filtrer, l'entraînement diminue beaucoup, mais l'impureté contient un gros excès de baryum par rapport à P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (teneur en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: 14 à 18 0/0);

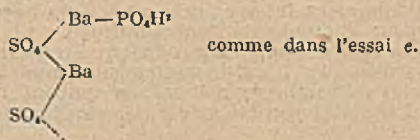
e) Quand on prolonge la durée de l'addition du Cl<sub>2</sub>Ba et supprime l'ébullition ultérieure, ou quand on dilue la liqueur de précipitation, l'impureté est constituée par (PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>BaH<sub>2</sub> (teneur en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: 41 à 43 0/0).

#### Interprétation de ces faits.

Puisque les sels entraînés ne préexistent pas dans la solution, l'hypothèse de l'adsorption doit être exclue; l'entraînement ne peut être dû qu'à une véritable combinaison chimique telle que :



Au contraire, quand on effectue l'addition de Cl<sub>2</sub>Ba goutte à goutte, mais avec précaution, c'est-à-dire sans ébullition prolongée ou en milieu dilué, les ions baryum sont en défaut et la combinaison donne naissance à un produit de la forme :



L'ébullition a eu pour effet dans les deux cas de provoquer une hydrolyse du sel amenant la perte d'une partie de l'ion phosphorique en lui substituant un oxyhydre OH. Cette hydrolyse doit être beaucoup plus facile dans le cas du radical  $PO_4H_2$  (essai *a*) que dans celui de  $PO_4 = Ba$  (essai *b*); aussi dès que l'ébullition est un peu prolongée, la concentration un peu plus forte, l'acidité un peu élevée, l'hydrolyse se produit, et cela d'une façon beaucoup plus intense quand le  $BaCl_2$  a été ajouté goutte à goutte que lorsque cette addition est faite en une seule fois. L'analyse du produit entraîné révèle alors un défaut élevé de  $P_2O_5$  par rapport au baryum.

Il est intéressant de remarquer que lorsque la solution contient une certaine quantité de chlorure de sodium, par exemple, lorsque l'acide sulfurique est précipité en présence de  $PO_4Na_2H$ , additionné de la quantité de HCl nécessaire pour libérer le  $PO_4H_2$ , l'hydrolyse est beaucoup plus poussée encore car la forte quantité de ClNa accuse le phénomène.

### *Description des expériences et exposé de leurs résultats.*

Les essais ont porté sur la précipitation de 10 cm<sup>3</sup> d'une solution de  $SO_4H_2N$  additionnés de 200 cm<sup>3</sup> d'eau, 1 cm<sup>3</sup> de ClH pur; la quantité d'ion phosphorique est variable.

#### *I. — Méthode d'analyse.*

Le précipité de  $SO_4Ba$  est toujours pesé après lavage sur filtre sans cendres et calcination:

a) *Fusion alcaline.* — Ce précipité est ensuite soumis à une fusion alcaline dans un creuset de nickel en présence de 2 g de  $CO_2K_2$  et 2 g de  $CO_2Na_2$ , purs et bien secs; le creuset de nickel est muni d'un couvercle pour protéger son contenu de l'action éventuelle des gaz réducteurs; il est chauffé jusqu'à ce que la fusion du mélange alcalin soit atteinte et retiré aussitôt après;

b) *Analyse du produit fondu.* — Le mélange fondu est ensuite épuisé trois fois à l'eau bouillante et filtré. Une partie du filtrat acidifiée par l'acide nitrique et additionnée de nitrate d'argent permet de constater l'absence de chlore ou sa présence à l'état de traces impondérables. L'autre partie acidifiée par ClH et précipitée par  $Cl_2Ba$  permet de doser l'ion sulfurique présent. Le filtrat est concentré à 50 cm<sup>3</sup> et précipité par le molybdate d'ammoniaque (méthode par double précipitation de Way) pour doser l'acide phosphorique.

### *Résultats numériques et discussion.*

A. — *Influence de la quantité d'acide phosphorique sur l'entraînement.* — L'acide phosphorique utilisé est l'acide concentré pur.

— La quantité de  $SO_4Ba$  correspondant à 10 cm<sup>3</sup> de  $SO_4H_2$  est 1.164 mg.

— En précipitant goutte à goutte à l'ébullition par 20 cm<sup>3</sup> de  $Cl_2BaN$ , nous avons obtenu les chiffres suivants:

Volume de $PO_4H_2$	Poids du précipité recueilli
0 cm <sup>3</sup>	1166 mg
1 cm <sup>3</sup>	1192 mg
5 cm <sup>3</sup>	1241 mg
7,5 cm <sup>3</sup>	1271 mg
10 cm <sup>3</sup>	1294 mg

— Pour obtenir un entraînement suffisant permettant des dosages assez précis des produits entraînés, nous opérons dans les essais suivants avec 10 cm<sup>3</sup> de  $PO_4H_2$ .

B. — *Le chlorure de baryum est ajouté en une seule fois dans la solution sulfurique contenant 10 cm<sup>3</sup> de  $PO_4H_2$ .* — a) Précipitation par addition en une seule fois de 20 cm<sup>3</sup> de chlorure de baryum dans la solution bouillante contenant 10 cm<sup>3</sup>  $SO_4H_2N$ , 200 cm<sup>3</sup> d'eau, 1 cm<sup>3</sup> ClH, 1 cm<sup>3</sup>  $PO_4H_2$ , refroidissement et filtration: les résultats sont indiqués dans le tableau B a.

Le produit entraîné est du phosphate tribarytique, théoriquement 23,5 0/0 de  $P_2O_5$ ; une partie importante de l'acide sulfurique a échappé à cette précipitation;

b) Les essais suivants sont conduits comme les précédents, à la différence près que la précipitation est suivie d'une ébullition de 30 minutes au cours de laquelle une certaine concentration de la liqueur se produit: les résultats sont indiqués dans le tableau B b.

La quantité d'ion sulfurique resté dans la liqueur a diminué. Le produit entraîné

n'est plus du phosphate tribarytique, il contient 21 à 22 0/0 de  $P_2O_5$ . Il a dû se produire une hydrolyse du complexe sulfate de baryte-phosphate;

c) La modification porte ici sur la dilution de la liqueur qui contient 400  $cm^3$  d'eau au lieu de 200 (voir tableau B c). Le complexe a subi une hydrolyse analogue à celle des essais précédents (B b) mais la quantité de  $SO_3H_2$  resté en solution est plus élevée;

d) Les conditions sont ici les mêmes que dans les essais B a et B b, mais on opère à froid (voir tableau B c). Le produit entraîné est le phosphate tribarytique, mais la quantité de  $SO_3H_2$  qui reste en solution est aussi élevée qu'en opérant avec une forte dilution.

C. — *Le chlorure de baryum est ajouté goutte à goutte dans la solution sulfurique contenant 10  $cm^3$  de  $PO_4H_3$ .* — a) L'addition de 20  $cm^3$  de  $Cl_2Ba$  est faite en 15 minutes et la filtration est précédée d'une ébullition de 15 minutes (voir tableau C a). La proportion de  $P_2O_5$  dans l'impureté entraînée est très faible : 14 à 18 0/0; l'hydrolyse a donc été très accusée mais elle a varié beaucoup d'un essai à l'autre, toutes conditions étant pourtant les mêmes;

b) L'addition est faite en 30 minutes et le chauffage est arrêté aussitôt après (tableau C b). On note ici une très grande irrégularité dans la composition des produits entraînés : dans certains cas, c'est du phosphate monobarytique; dans d'autres, c'est un produit déjà fortement hydrolysé; les conditions ont cependant été rigoureusement les mêmes;

c) Dans le but d'éviter cette hydrolyse et d'augmenter la régularité des résultats, nous avons opéré dans les essais ci-après en diluant deux fois la liqueur (400  $cm^3$ ) d'eau au lieu de 200  $cm^3$ ; résultats dans le tableau C c. Le produit entraîné a une constitution qui est en général assez voisine de  $(PO_3)_2BaH_2$ .

D. — *Influence de la présence de chlorure de sodium sur la précipitation.* — Si la précipitation a eu lieu en présence de phosphate de soude acidifié les résultats précédents sont un peu modifiés. On neutralise en présence d'hélianthine 20 g de  $PO_3Na_2H$  par l'acide chlorhydrique; on double la quantité d'acide ainsi ajouté pour être sûr de libérer tout l'acide phosphorique; on ajoute 10  $cm^3$  de  $SO_3H_2$ , N et 200  $cm^3$  d'eau. Si on précipite cette solution par 20  $cm^3$  de  $Cl_2Ba$ , ajoutés en une seule fois, à l'ébullition, on obtient les mêmes résultats que dans les essais B

Si on précipite par 20  $cm^3$  de  $Cl_2Ba$  ajoutés goutte à goutte à l'ébullition comme dans les essais C a, l'hydrolyse est beaucoup plus accusée; l'impureté entraînée contient 11 à 12 0/0 de  $P_2O_5$ .

#### Remarque.

*Précipitation en milieu neutre (conditions normales).* — Tous les essais précédents ont été effectués à dessein dans des conditions de très forte acidité pour qu'aucune précipitation de phosphate ne soit possible. L'interprétation des faits observés en a été facilitée.

	Poids du précipité recueilli : $P_1$	$SO_3Ba$ précipité après fusion alcaline : $P_2$	$P_1 - P_2$	Phospho-molybdate	$PO_3Ba_2$ calculé	$PO_3BaH$ calculé	$PO_3BaH_2$ calculé	Teneur en $P_2O_5$ de l'impureté
Essais Ba.....	1.350	1.113	237	1.497	236	190		23,7
	1.334	1.116	218	1.360	217	162		23,7
	1.340	1.106	234	1.479	236	183		24
	1.348	1.098	250	1.586	253	195		24,1
	1.331	1.107	224	1.417	226	175		24,0
Essais Bb.....	1.344	1.118	226	1.429	228	177		24,2
	1.288	1.146	142	808	129	100		21,6
	1.285	1.133	152	846	135	105		21,4
	1.290	1.134	156	909	145	112		22,1
	1.362	1.067	295	1.805	288	224		23,5
Essai Bd.....	1.358	1.050	308	1.824	291	226		22,5
	1.287	1.065	172	1.065	170	132		23,8
Essais Ca.....	1.175	1.134	41	169	26,8	20,7		15,6
	1.186	1.132	54	210	33,3	26,1		14,7
	1.200	1.133	67	330	42,4	41		18,7
Essais Cb.....	1.223	1.132	91	1.014	161	125	89	42,3
	1.218	1.123	95	946	150	117	83	37,8
	1.218	1.117	102	591	96	73,4		22,01
	1.200	1.136	64	387	61,5	44,2		22,9
	1.231	1.107	124	1.368	217	169	120	41,9
Essais Cc.....	1.226	1.101	125	1.265	201	156	111	38,3
	1.234	1.123	111	1.254	199	153	110	42,8



Si on opère dans les conditions normales, on neutralise d'abord en présence de phthaléine la solution des acides sulfuriques et phosphorique, on la porte à l'ébullition et la précipite par 20 cm<sup>3</sup> de Cl<sub>2</sub>BaN. Si cette addition est faite lentement et goutte à goutte, la teneur du précipité en impureté atteint 10 à 11 0/0 (teneur de l'impureté en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 12 à 13 0/0).

— Si la précipitation est brusque, la teneur en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de l'impureté est voisine de 23 0/0.

— Ces faits prouvent que lorsque la précipitation est normale, les résultats sont tout à fait analogues à ceux qui ont été obtenus en liqueur très acide. On les interprétera de la même façon.

*Conclusion.* — Cette étude montre qu'en présence de l'ion phosphorique, le sulfate de baryum ne précipite pas à l'état pur. L'impureté qu'il contient n'est pas fixée sur lui par adsorption; il semble bien qu'il s'agisse d'une combinaison chimique définie. La nature de cette combinaison dépend de la façon avec laquelle la précipitation a été faite; s'il y a un excès de Cl<sub>2</sub>Ba, on obtient un complexe sulfate de baryte-phosphate tribarytique; s'il y a un défaut de Cl<sub>2</sub>Ba, on obtient un complexe sulfate de baryte-phosphate monobarytique.

Ces complexes ont la propriété de s'hydrolyser partiellement quand on prolonge assez longtemps l'ébullition avant de filtrer. Cette hydrolyse est particulièrement accusée quand l'addition de Cl<sub>2</sub>Ba a été faite goutte à goutte et que le complexe initial est monobarytique. Elle n'est jamais complète cependant car très probablement, les parties les plus profondes du précipité sont soustraites au contact du liquide ambiant et à son influence hydrolysante. La dimension des grains et les conditions de précipitation ont pour cette raison une influence sur la régularité de certains résultats.

#### N° 49. — Sur une nouvelle méthode d'étude aux rayons X des couches oxydées; par M. Jacques BÉNARD (28.5.43).

Le travail qui fait l'objet du précédent mémoire (1) a montré que l'analyse aux rayons X par la méthode ordinaire de Debye-Scherrer était susceptible d'apporter des résultats nouveaux dans l'étude du mécanisme de la réaction d'oxydation superficielle du fer. Mais si cette méthode permet d'identifier les constituants de la couche d'oxydation et de retrouver indirectement leur répartition aux différents niveaux il subsiste un problème sur lequel elle n'a aucune prise: c'est celui de la mesure locale de leurs paramètres cristallins. Si un oxyde réparti sur une certaine profondeur dans la couche oxydée présente un paramètre variable suivant sa distance à la surface, le diagramme de poudres donnera pour cet oxyde une valeur moyenne du paramètre. Tout au plus pourra-t-on observer dans ce cas un élargissement des raies sans qu'on puisse décider s'il doit être attribué à son état de cristallisation ou à son défaut d'homogénéité.

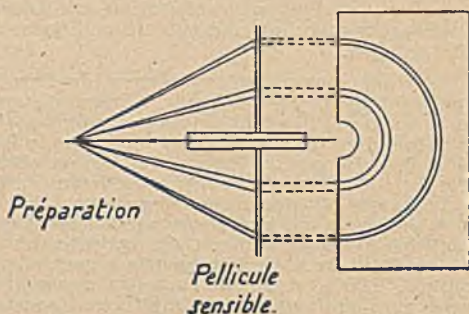
Or, l'importance que le travail cité plus haut nous avait conduit à attribuer aux phénomènes de diffusion dans le développement de la couche oxydée, laissait à supposer qu'il pouvait exister dans ses différents constituants des variations de concentration en phase homogène. Ces variations devaient pouvoir être mises en évidence par des mesures précises du paramètre d'un oxyde donné, aux différents niveaux. C'est pourquoi il nous a paru nécessaire de mettre au point une méthode d'examen aux rayons X qui permette de faire ces mesures sur la pellicule en place. J'ai apporté certaines modifications dans ce but à la méthode en retour avec étalon qui m'avait permis dans un travail antérieur (2) de déterminer avec une bonne précision le paramètre du protoxyde de fer. Je rappellerai au préalable son principe et ses propriétés.

#### I. — Principe et possibilités de la méthode en retour.

La précision des mesures des paramètres cristallins est très variable suivant les conditions dans lesquelles elles sont pratiquées. Si on opère avec des chambres de diffraction circulaires de diamètre 180/π mm, l'erreur relative est en général supérieure au millième. L'accroissement du diamètre de la chambre entraîne en principe un accroissement de la sensibilité, mais il n'améliore guère en fait les résultats, car il provoque en général un élargissement des raies qui accroît l'incertitude des pointés. L'emploi d'une substance étalon permet d'améliorer la fidélité mais il faut faire appel à la méthode de retour avec étalon pour avoir à la fois fidélité et sensibilité. Cette méthode est basée sur les principes suivants:

1° La sensibilité est d'autant plus grande que l'on s'adresse à des raies correspondant à des angles de réflexion plus voisins de 90°. On choisit donc pour une substance donnée un rayonnement dont la longueur d'onde donne une raie correspondant au moins à un angle de Bragg de 75°.

2° La fidélité est assurée en superposant à chaque diagramme le diagramme d'une substance étalon donnant une raie aussi voisine que possible de la raie sur laquelle on se propose d'effectuer les mesures. Les corrections de contraction du film sensible, d'absorption et de réfraction du rayonnement à travers l'échantillon sont sensiblement compensées lorsqu'on fait le rapport des distances correspondant à ces deux raies. Cette compensation est d'autant plus parfaite que les deux raies sont plus voisines.



3° Pour tirer au mieux parti de ces avantages il est nécessaire de substituer à l'interprétation directe des diagrammes la mesure des distances sur leurs enregistrements microphotométriques agrandis. Lorsque le corps est bien cristallisé le doublet  $\alpha_1, \alpha_2$ , est nettement résolu et le pointé des maxima se fait avec une très grande précision.

On se sert pour la prise des clichés d'un banc d'examen à écartement réglable entre le film et la préparation (fig. 1). Le faisceau incident, de très faible ouverture, traverse le film plan sur lequel viennent s'enregistrer les raies extrêmes. La préparation se présente, lorsqu'il s'agit d'un métal, sous la forme d'une aiguille de 0,4 mm de diamètre à la surface de laquelle est répartie la poudre étalon. Cette aiguille est orientée à l'aide d'un dispositif de centrage et d'une lunette dont l'axe optique est confondu avec la direction du faisceau incident; elle est animée pendant toute la pose d'un lent mouvement de rotation.

Quelle est la précision que l'on peut attendre d'une telle méthode? La discussion complète des différentes causes d'erreur, compte tenu de l'effet compensateur de l'étalon, est incertaine par suite de la difficulté qu'il y a à apprécier un certain nombre d'entre elles. Il est plus instructif et plus sûr de faire dans chaque cas particulier la détermination expérimentale de la précision. Nous prendrons ici comme exemple la mesure du paramètre du fer. Cette mesure se fait dans les meilleures conditions avec le rayonnement  $K\alpha$  du cobalt et un étalon d'argent pulvérulent ( $\theta\text{ Fe} = 81^\circ, \theta\text{ Ag} = 78^\circ$ ). On a obtenu sur différents fils de fer pur de même origine quatre diagrammes dans les conditions expérimentales suivantes :

Diamètre de l'aiguille recouverte de substance étalon.....	0,4 mm
Distance de l'aiguille au film.....	50 mm
Diamètre du limiteur.....	0,6 mm
Rapport d'amplification du microphotomètre.....	4/1

Chaque diagramme a été enregistré un certain nombre de fois au microphotomètre de Moll et les valeurs obtenues portées dans le tableau suivant.

Diagramme	Enregistrement	Équidistance en $\lambda$ des plans 310	Valeur moyenne pour chaque diagramme	Valeur correspondante de l'arête du cube $a$ en $\lambda$
1	1	0,904 68	0,904 66	2,860 78
	2	66		
	3	64		
2	1	0,904 56	0,904 57	2,860 51
	2	56		
	3	60		
3	1	0,904 59	0,904 50	2,860 30
	2	42		
	3	44		
	4	50		
	5	56		
4	1	0,904 59	0,904 58	2,860 54
	2	56		
	3	58		

Température: 20° C.

$K\alpha_1$ , du cobalt  $\lambda = 1,78529 \text{ \AA}$

Chlorure de sodium  $\lambda = 5,62800 \text{ \AA}$

Il résulte de ces chiffres que l'écart maximum observé entre les différentes valeurs de  $a$  en prenant pour chaque diagramme la valeur moyenne de ses différents enregistrements microphotométriques, est de  $0,0005 \text{ \AA}$  soit une incertitude de  $\pm 0,00025 \text{ \AA}$ . La méthode a donc une sensibilité suffisante dans ce cas particulier pour mettre en évidence sur  $a$  des variations de  $0,001 \text{ \AA}$ . Ce résultat ne peut être atteint que si le métal est dans un état de cristallisation tel que la résolution du doublet  $\alpha_1-\alpha_2$  soit satisfaisante, condition nécessaire pour avoir des pointés précis.

On peut se demander de plus si la valeur moyenne ainsi attribuée à  $a$  est une valeur exacte ou, en d'autres termes, si  $a$  est bien égal à  $2,8605 \pm 0,00025 \text{ \AA}$ . Cette question offre un intérêt secondaire pour une étude des phénomènes de solubilité en phase solide, étude dans laquelle il s'agit avant tout de suivre les petites variations d'un paramètre dont la valeur réelle n'a que peu d'importance. Néanmoins nous signalerons que la valeur que nous attribuons au paramètre du fer se situe très bien par rapport à celles des auteurs qui ont fait les déterminations les plus précises, Straumanis et levins en particulier, qui ont fait récemment un travail extrêmement soigné en vue d'établir les constantes cristallines d'un grand nombre de substances, ont obtenu pour le fer la valeur  $2,8605 \pm 0,0003$ , en partant de conventions identiques aux nôtres (3). L'accord qui existe entre ces deux résultats est excellent.

Signalons enfin que la méthode des diagrammes en retour avec étalon et d'un emploi très général comme en témoignent les travaux de Faivre et Michel (4) qui l'ont employé pour l'étude de l'oxyde de cadmium et ceux de Lacombe et Chaudron (5) dans le cas des alliages aluminium-magnésium.

## II. — Mesure du paramètre de FeO dans les couches oxydées.

La détermination en place du paramètre des oxydes qui se forment par chauffage du fer en atmosphère oxydante semble devoir n'offrir aucune difficulté spéciale par la méthode des diagrammes en retour avec étalon. Il suffit en principe de remplacer l'aiguille métallique que l'on utilise dans les expériences habituelles par une plaquette de fer oxydé dont la surface est orientée perpendiculairement au faisceau incident. La surface est enduite d'un film de graisse amorphe et saupoudrée de substance étalon avec une épaisseur telle que la raie étalon possède sur le diagramme une intensité du même ordre de grandeur que celle de la raie étudiée. Mais dans la pratique une difficulté s'élève. Les couches oxydées qui se forment par recuit du fer pendant plusieurs heures à  $800^\circ$  ou  $900^\circ$  renferment très souvent des cristaux dont les dimensions moyennes sont telles qu'ils donnent naissance sur le diagramme à des taches distinctes; les cercles de Debye-Scherrer sont discontinus et les enregistrements microphotométriques présentent de ce fait des irrégularités qui nuisent à la qualité des résultats. Il n'est plus possible, comme dans le cas où l'on opère sur une aiguille, de rétablir même partiellement la continuité des raies en faisant tourner l'échantillon autour de son axe de révolution pendant toute la pose. Pour obvier à cet inconvénient on pourrait concevoir un dispositif qui permette de déplacer la plaquette en cours de l'exposition au rayonnement sans modifier la position de sa surface antérieure mais cette condition serait difficile à réaliser avec des pellicules oxydées dont la surface n'est pas toujours rigoureusement plane. Il nous a paru préférable de faire tourner le film autour du faisceau incident pendant la pose. Nous avons fait établir dans ce but (\*) un banc de diffraction dont la disposition générale est la même que celle de l'appareil précédemment décrit, mais dans lequel le porte-film circulaire est animé d'un lent mouvement de rotation autour du faisceau incident. Ce mouvement a été réalisé avec toute la précision voulue en rendant le limiteur d'entrée solidaire du porte-film sur lequel il est centré. Dans ces conditions la rotation n'entraîne aucun élargissement des raies et l'on obtient des diagrammes dont la finesse ne le cède en rien aux meilleurs diagrammes obtenus sur film fixe avec rotation des préparations.

Nous avons examiné avec cet appareil la couche oxydée épaisse de  $0,4$  à  $0,5 \text{ mm}$  qui se forme à la surface du fer par chauffage de plusieurs heures au four électrique à  $900^\circ$ . Cette pellicule qui a été ramenée brusquement à la température ambiante est compacte et possède une cassure brillante. L'examen à l'analyse thermomagnétique et aux rayons X par la méthode habituelle (décollement du métal, pulvérisation, examen en chambre circulaire de petit diamètre) a montré qu'elle était presque exclusivement constituée par FeO. La détermination précise du paramètre a été faite avec le rayonnement  $K\alpha$  du fer, relativement peu pénétrant; la raie 331 de FeO était comparée à la raie 440 de NaCl pris comme étalon. Nous avons déterminé la valeur du paramètre de FeO aux différents niveaux en faisant alterner les examens par rayons X et les polissages abrasifs.

(\*) Compagnie Générale de Radiologie, constructeur.

1° Examen de la surface libre de la couche oxydée. L'arête du cube de FeO a pour valeur  $a = 4,287 + 0,0003 \text{ \AA}$ . Une raie supplémentaire qui doit être attribuée à  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  apparaît faiblement. Cette raie ne se retrouvera pas dans les autres diagrammes, ce qui montre que  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  est localisé dans la région superficielle en très faible proportion;

2° La couche oxydée est ramenée par abrasion d'une épaisseur de 0,5 mm. à 0,3 mm. Dans cette région on identifie exclusivement FeO avec un paramètre un peu plus grand que dans la couche superficielle :  $a = 4,289 \text{ \AA}$  au lieu de 4,287  $\text{ \AA}$ ;

3° La couche oxydée est ramenée par abrasion à 0,1 mm. Ce paramètre de FeO est ici nettement supérieur aux valeurs précédentes :  $a = 4,301 \text{ \AA}$ . En outre, on commence à apercevoir la raie 220 du fer par suite de la proximité du métal;

4° Si l'on pousse plus loin l'abrasion, la raie 220 du fer devient très intense et celle de FeO s'affaiblit. La précision des mesures diminue mais il ne semble pas que la valeur de  $a$  se modifie sensiblement.

En résumé, le paramètre de FeO s'accroît dans la pellicule d'oxydation au fur et à mesure qu'on se rapproche du métal de base; la variation totale qui est de 0,013  $\text{ \AA}$  est très supérieure à la précision des mesures.

J'ai montré dans un travail exécuté il y a quelques années (2) qu'il existait une relation entre le paramètre  $a$  de FeO et sa teneur en fer. En présence d'un excès de fer  $a$  prend une valeur limite d'autant plus grande que la température est plus élevée (fig. 2); à 900°, cette valeur limite est égale à 4,301  $\text{ \AA}$ . Si l'on rapproche ces observations des chiffres qui viennent d'être indiqués, on en conclut que la teneur en fer de FeO est d'autant plus grande que l'oxyde est plus éloigné de la surface libre de la pellicule. Au voisinage du métal le paramètre prend la valeur  $a = 4,301 \text{ \AA}$  égale à celle qui correspond à la saturation à la température de 900°.

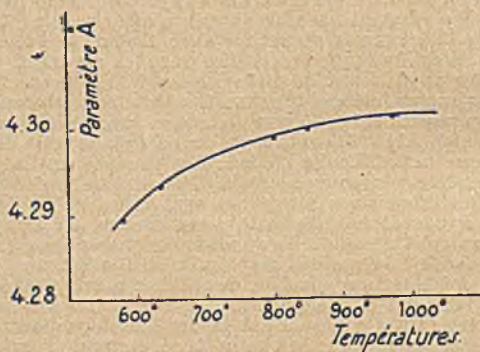


Fig. 2.

Lorsque les pellicules sont moins épaisses ( $< 0,1 \text{ mm}$ ) on observe des valeurs intermédiaires du paramètre. Une pellicule de quelques centièmes de millimètres d'épaisseur formée par chauffage d'une plaquette de fer à 900° dans un mélange d'hydrogène et de vapeur d'eau dont la composition correspond au domaine de stabilité de FeO ( $\frac{p\text{H}_2}{p\text{H}_2\text{O}} = 1$ ) donne pour  $a$  la valeur 4,294  $\text{ \AA}$  qui correspond à une teneur en fer intermédiaire.

On peut se demander quelle est la finesse de cette méthode d'exploration et en particulier quelle est l'épaisseur de la couche d'oxyde qui participe à la formation du diagramme. D'après les essais de transparence au rayonnement que nous avons tentés sur des pellicules d'épaisseurs décroissantes, il semble que la couche d'oxyde intéressée soit inférieure à 0,1 mm. Il faut en effet tenir compte du fait que l'on emploie un rayonnement mou ( $K\alpha$  du fer :  $\lambda = 1,914 \text{ \AA}$ ) et que les composés du fer ont un pouvoir absorbant relativement élevé vis à vis de ce rayonnement. La diffraction électronique permettrait une exploration en profondeur beaucoup plus fine, les quelques essais que nous avons faits dans ce sens ont pu nous en convaincre. Mais cette méthode ne permet de mesurer les paramètres qu'avec une précision assez faible lorsqu'on doit opérer par réflexion. Étant donné les variations relativement peu importantes du paramètre de FeO, il était nécessaire de sacrifier dans ce cas la finesse d'exploration à la précision des mesures d'angles.

**Conclusions.** — La méthode des diagrammes en retour avec étalon permet de faire des mesures très précises du paramètre superficiel sur de petits éléments de

surface, à condition d'opérer avec un rayonnement peu pénétrant et d'employer un banc de diffraction dans lequel le film sensible tourne autour du faisceau incident pendant la pose.

L'étude par cette méthode de la couche de protoxyde de fer formée par chauffage du fer à 900° en atmosphère oxydante montre une variation régulière de la teneur en fer en fonction de la distance à la surface sans que l'oxyde cesse d'être homogène. Il y a formation d'une solution solide de fer dans FeO qui est sensiblement saturée au voisinage de la surface métallique sous-jacente et dont la concentration diminue lorsqu'on s'en éloigne. Cette observation semble apporter une nouvelle preuve de l'existence d'un mouvement de diffusion du métal à travers la pellicule au cours de l'oxydation, mouvement que l'analyse thermomagnétique et l'analyse aux rayons X nous avaient révélé au cours du précédent travail (1).

(1) M<sup>m</sup> A. MICHEL, MM. J. BÉNARD et G. CHAUDRON, *Bull. Soc. Chim. de France*, Thèse, Paris. — (2) J. BÉNARD, *C. R.*, 1937, 205, 912 et 1939. — (3) STRAUMANIS et IEVINS, *Präzisions-Bestimmung der Gitterkonstanten*, J. Springer, 1940. — (4) R. FAIVRE et A. MICHEL, *C. R.*, 1938, 207, 159. — (5) P. LACOMBE et G. CHAUDRON, *C. R.* 1938 207, 860.

**N° 50. — Remarques sur les hydroxydes de cuivre et d'aluminium et sur la formule de l'hydroxyde cuivreux; par MM. Émile CARRIÈRE et Albert RAYNAUD (29.6.43).**

L'hydroxyde d'aluminium donne une gel beaucoup plus volumineux que l'hydroxyde cuivrique et *a fortiori* que l'hydroxyde cuivreux.

L'hydroxyde d'aluminium se salifie, pour de très faibles acidités beaucoup plus rapidement que les hydroxydes cuivreux et cuivrique. L'hydroxyde cuivreux est peu oxydable, il est une fois 5 plus dense que l'hydroxyde cuivrique. Les propriétés de l'hydroxyde cuivreux s'interprètent en adoptant la formule HO-Cu-Cu-OH.

L'hydroxyde cuivreux a été obtenu par électrolyse du chlorure de sodium avec électrodes en cuivre; dans le but de l'utiliser à la concentration de 0,7 0/0, comme bouillie anticryptogamique, pour protéger la vigne et les arbres fruitiers. L'hydroxyde cuivreux ainsi engendré est rouge orangé.

La bouillie constituée par la dilution de l'hydroxyde cuivreux dans l'eau est très adhérente; elle tache les feuilles en rouge.

*Faible oxydabilité de l'hydroxyde cuivreux.*

On observe que l'hydroxyde cuivreux est peu oxydable. Les taches rouges persistent très longtemps sur les feuilles de vigne. On s'explique que l'oxyde cuivreux se rencontre dans la nature; c'est la cuprite.

L'oxydation de l'hydroxyde cuivreux est facilitée par addition d'un peu de carbonate de sodium. Du fait de l'alcalinité, de l'intervention de l'oxygène et de l'anhydride carbonique de l'air, il se forme très lentement du carbonate basique de cuivre bleu.

Les analyses de l'hydroxyde cuivreux abandonné à l'air, pendant une semaine, ont démontré que l'hydroxyde cuivreux ne s'oxydait pas sensiblement. La teneur en hydroxyde cuivreux est déterminée au moyen d'une solution titrée de permanganate de potassium par la méthode de Gabriel Bertrand.

*Propriétés comparées des gels d'hydroxyde cuivreux, d'hydroxyde cuivrique et d'hydroxyde d'aluminium.*

Les quantités de gels d'hydroxydes cuivrique et d'aluminium que l'on compare salifieraient une même quantité d'acide.

Le gel d'anhydroxyde cuivreux mis en suspension dans l'eau se rassemble environ trois fois plus vite que le gel d'hydroxyde cuivrique, pour une même quantité de cuivre et il occupe aussi un volume environ quatre fois plus faible lorsque le tassement est terminé.

Le poids d'eau correspondant au gel d'hydroxyde cuivrique, après un long tassement, est environ douze fois le poids de l'hydroxyde cuivrique, le poids d'eau correspondant au gel d'hydroxyde cuivreux n'est que trois fois le poids de l'hydroxyde cuivreux.

Le poids d'eau correspondant au gel d'alumine est environ soixante fois le poids de l'hydroxyde d'aluminium.

Le point de départ pour ces expériences comparatives sur les gels, est la précipitation par la soude, de l'hydroxyde cuivrique, d'une solution de sulfate de cuivre

à 2 0/0. Cette teneur en sulfate de cuivre est celle qui est généralement employée pour la préparation des bouillies anticryptogamiques.

Cette étude comparée des gels fait apparaître que le pouvoir adsorbant de l'hydroxyde d'aluminium est beaucoup plus considérable que ceux des hydroxydes cuivrique et cuivreux.

La vitesse de salification des hydroxydes cuivreux et cuivrique est du même ordre; mais pour un pH de 5,4 qui est celui que peut présenter la sève, d'après les renseignements qui nous ont été communiqués par M. Dulac, la vitesse de salification de l'hydroxyde d'aluminium est 100 fois plus grande que celle de l'hydroxyde cuivrique. Cette propriété du gel d'alumine, jointe à son grand pouvoir adsorbant, met en évidence l'intérêt que présente ce gel comme produit anticryptogamique, l'aluminium jouissant d'un pouvoir toxique important vis-à-vis du mildiou.

#### *Densité des produits de dessiccation des hydroxydes cuivreux et cuivrique.*

La dessiccation des hydroxydes cuivreux et cuivrique, durant 6 à 7 heures, dans l'étuve à 100° conduit à des mélanges d'hydroxydes et d'oxydes à 40 0/0 environ d'hydroxyde. Nous avons pris la densité de ces mélanges; nous avons trouvé des densités sensiblement constantes, soit 3,18, pour le mélange d'hydroxyde cuivrique et d'oxyde cuivrique et 4,67 pour le mélange d'hydroxyde cuivreux et d'oxyde cuivreux.

La densité des produits cuivreux est égale approximativement à une fois et demie celle des produits cuivriques. La comparaison de ces densités fait apparaître une condensation importante de l'hydroxyde et de l'oxyde cuivreux, par rapport à l'hydroxyde et à l'oxyde cuivriques.

#### *Obtention des hydroxydes cuivreux et cuivrique par électrolyse.*

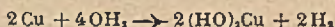
L'hydroxyde cuivrique est obtenu par électrolyse en employant une solution de sulfate de sodium cristallisé ou de nitrate de sodium à 20 0/0 et des électrodes en cuivre. La distance des électrodes étant de 2 centimètres, la densité de courant anodique de 5 ampères par décimètre carré, la différence de potentiel aux électrodes est de 3 volts 2.

L'hydroxyde cuivreux est obtenu par électrolyse d'une solution de chlorure de sodium à 20 0/0 avec électrodes en cuivre. La distance des électrodes étant de 2 centimètres, la densité de courant anodique de 5 ampères par décimètre carré, la différence de potentiel aux électrodes est de 2 volts 4 seulement.

La production de l'hydroxyde cuivreux correspond, en somme, à la réaction suivante :



La production de l'hydroxyde cuivrique pour une même quantité de cuivre mise en jeu, correspond à la réaction :



On se rend compte qu'il faut une plus grande quantité d'énergie pour produire l'hydroxyde cuivrique, que l'hydroxyde cuivreux, la quantité d'eau à décomposer étant double. Il se trouve que l'emploi du chlorure de sodium, d'une part, du nitrate de sodium ou du sulfate de sodium d'autre part, permet de réaliser les conditions pour l'obtention de l'un ou l'autre hydroxyde.

#### *Interprétation des propriétés de l'hydroxyde cuivreux et des sels cuivreux.*

Les propriétés de l'hydroxyde cuivreux et des sels cuivreux peuvent être expliquées simplement en admettant que les dérivés cuivreux présentent le complexe -Cu-Cu-.

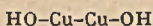
Cette hypothèse a déjà été faite, en ce qui concerne le chlorure cuivreux, comme conséquence des mesures de densités de vapeur, notamment par V. et C. Meyer (1) et par Biltz et V. Meyer (2). La formule attribuée est : Cl-Cu-Cu-Cl.

Dans l'électrolyse du chlorure de sodium avec électrodes en cuivre, il ne se forme exclusivement que du chlorure cuivreux, malgré la production du chlore à l'anode. En attribuant au chlorure cuivreux la formule Cl-Cu-Cu-Cl, on rend compte de la stabilité relative de ce corps, le cuivre étant bivalent.

L'existence du groupement -Cu-Cu- dans la formule de l'oxyde cuivreux Cu-Cu explique la stabilité de ce corps, que l'on trouve dans la nature.

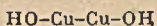


L'hydroxyde cuivreux est, lui aussi, relativement stable; son oxydation est lente et difficile, il convient de le représenter par la formule :



Cette formule permet encore d'expliquer la densité élevée de l'hydroxyde cuivreux et sa rapidité de sédimentation comparées à la densité et à la vitesse de dépôt de l'hydroxyde cuivrique. Cette formule doublée s'accorde aussi avec la grande diminution d'adsorption de l'hydroxyde cuivreux par comparaison avec l'adsorption de l'hydroxyde cuivrique. Le groupement -Cu-Cu- porte deux charges positives comme l'ion cuivrique bivalent, mais dans le cas de l'hydroxyde cuivreux la molécule a presque doublé de volume. De plus, le nombre de molécules d'hydroxyde cuivreux ne serait que la moitié du nombre de molécules d'hydroxyde cuivrique pour une même quantité de cuivre, dans l'hypothèse d'une formule doublée pour l'hydroxyde cuivreux.

La comparaison des densités des produits de dessiccation des hydroxydes cuivreux et cuivrique s'interprète aussi facilement en adoptant la formule doublée



pour l'hydroxyde cuivreux.

La formule doublée permet de rendre compte simplement des propriétés de l'hydroxyde cuivreux et des sels qui en dérivent.

(1) V. et C. MEYER, *Ber.*, 1879, 12, 609, 1112, 1185 et 1292. — (2) BILTZ et V. MEYER, *Ber.*, 1889, 22, 725.

### N° 51. — Action du propanal sur l'éthylate de sodium. Édification d'un squelette pyranique; par J. DUCASSE (4.11.43).

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 (B. GRIGNARD, 1910, 4-7, 638). J'ai pu, dans le cas du propanal, traité indifféremment par quelques alcoolates 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  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2$  qui, par déshydratation, donne un dihydropyrane substitué.

Le butanal paraît se comporter comme le propanal.

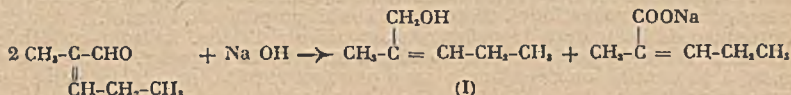
#### *Action du propanal sur l'éthylate de sodium.*

Les réactions qui se produisent sont les suivantes :

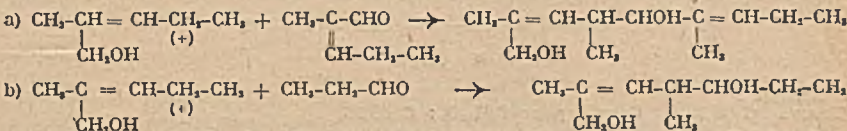
1° *Aldolisation et colonisation* intéressant deux molécules :



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



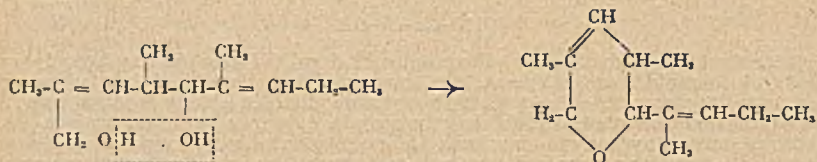
3° *Condensation du type aldolique*. — L'alcool  $\alpha$ -éthylénique (I) ou son ester méthyl-éthylacrylique se condense par l'intermédiaire d'un de ses carbones méthyléniques actifs soit sur l'aldéhyde  $\alpha$ -méthyl,  $\beta$ -éthyl acrylique, soit en moindre quantité sur le propanal initial d'après 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 cratonisation 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.*

*Historique.* — L'idée que je viens d'indiquer se trouve vérifiée également par des résultats expérimentaux contenus dans un mémoire de Lenz (*Monatsh.*, 24, 155).

Cet auteur a étudié l'action d'une solution alcoolique de potasse sur l'aldéhyde  $\alpha$ -méthyl,  $\beta$ -éthyl acrylique.

Il isole une substance cristallisée fondant à  $89^{\circ},5$  à laquelle il attribue la formule brute  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ . Il prouve que cette substance est un diène-diol, il précise l'existence d'une fonction facilement acétylable, la deuxième ne s'acétylant qu'en tube scellé.

Un dosage de brome lui permet d'établir les deux doubles liaisons.

Mais cet auteur ne peut conclure à l'existence du diméthyl-4.6, méthylol-2, nonadiène-2.7-ol-5, car il ne retient pas la formation d'un alcool éthylénique dans la réaction de Cannizaro qu'il a cependant réalisée.

Poursuivant son étude sur le diol-diène de formule globale  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ , Lenz obtient par déshydratation de cette substance un liquide bouillant à  $115^{\circ}-117^{\circ}$  sous 30 mm, ayant l'odeur du camphre et lui attribue la formule globale  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$ .

C'est cette substance que nous pensons être un dihydropyrane substitué.

Comme je l'indique au cours de ce travail, j'ai retrouvé les deux composés isolés par Lenz de formules globales  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$  et  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$ . Mes analyses et constantes relatives à ces deux composés coïncident parfaitement avec les résultats de Lenz.

J'ai donc pu, en passant du propanol et non de l'aldéhyde  $\alpha$ -méthyl,  $\beta$ -éthyl acrylique établir un processus réactionnel assez complexe et indiquer la structure des substances obtenues.

De ce fait, l'aldolisation qui est en général bien étudiée pour les produits de condensation primaires et dont les produits lourds de la condensation étaient restés dans l'oubli, se trouve éclairée.

#### PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Ayant préparé l'éthylate ou le méthylate de sodium aussi concentrés que possible :

Alcool.....	150 g
Sodium.....	15 g

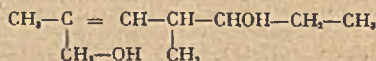
et ce mélange étant à l'ébullition, y verser l'aldéhyde propylique (100 g) goutte à goutte. La réaction est très vive, l'ébullition se maintient pendant la condensation, le mélange vire au rouge foncé. Maintenir l'ébullition pendant 1 heure.

Introduire de l'eau dans le mélange et extraire à l'éther. La solution étherée est séchée, l'éther évaporé, on obtient 50 g d'un produit visqueux. Cette huile est soumise à la distillation fractionnée sous pression réduite, on obtient ainsi sous 16 mm de pression :

1<sup>re</sup> fraction. — 5 à 6 g d'un liquide odorant

$$E_{b,1} = 104-105^{\circ}; \quad n_D^{15} = 1,4750; \quad d_4^{15} = 0,902$$

c'est le pentène 2-méthylol-2. oxy 5-méthyl-4 de formule :



*Analyse :*

Trouvé C 68,38      Calculé pour  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$  : C 68,35

*Spectre Raman :* 366 (tf); 413 (lf); 444 (lf); 467 (tf); 493 (lf); 519 (tf); 645 (tf); 696 (lf); 1022 (f); 1044 (f); 1147 (f); 1192 (f); 1234 (f); 1300 (f); 1381 (aF); 1453 (aF); 1576 (aF); 1612 (F); 1649 (F); 1672 (F).



Il présente deux fortes raies : 1649 et 1672 relatives aux raies éthyléniques des isomères *cis* et *trans*.

2<sup>e</sup> fraction. — Ce liquide parfois cristallise spontanément, parfois reste en surfusion. Pour amorcer sa cristallisation il suffit de la traiter par l'éther de pétrole. Le composé cristallisé (10 g) ainsi obtenu très soluble dans l'alcool, beaucoup moins dans la benzine cristallise parfaitement bien dans ce solvant après dissolution à chaud. Il fond à 89°-90°. Ce composé a le même point de fusion que celui isolé par Lenz dans l'action de la potasse alcoolique sur l'aldéhyde  $\alpha$ -méthyl,  $\beta$ -éthyl acrylique, fondant à 89°,5 et auquel il attribue la formule  $C_{11}H_{22}O_2$ .

Analyses :

Trouvé C 72,40; Calculé pour  $C_{11}H_{22}O_2$  : C 72,72

Trouvé H 11,30 Calculé H 11,11

Dosage de OH (Zéréwitinoff) :

Trouvé : 17,30 Calculé : 17,17

Cryoscopie : dans le benzène. M = 209; — 184.

dans le camphre. M = 220.

Voici les constantes et analyses données par Lenz :

Eb<sub>11</sub> : 165°; F = 89°,5. — Cryoscopie dans l'aniline : M = 200; dans l'acide acétique : M = 198,59, 180,75, 186,06.

Analyse :

Trouvé C 72,7 Calculé pour  $C_{11}H_{22}O_2$  : 72,65

Trouvé H 11,03 Calculé 11,21

Dosage de brome :

Trouvé 60,21 Calculé pour 4 atomes : 61,73

Ces résultats concordent avec ceux que j'ai indiqués.

Je puis conclure à l'existence du nonadiène-2.7, méthylol 2-oxy-5, diméthyl-4.6.

Déshydratation du : nonadiène-2.7-méthylol-2-oxy-5-diméthyl-4.6.

*Edification du squelette pyranique.*

En traitant à l'ébullition pendant 4 heures le composé cristallisé  $C_{11}H_{22}O_2$  par l'acide sulfurique (200 g à 25 0/0) nous avons obtenu une huile à odeur camphrée. Cette huile qui surnage, lavée, extraite à l'éther et distillée sous pression réduite passe presque exclusivement à 103°-105° sous 16 mm.

Voici ses constantes après rectification :

Analyse :

Trouvé C 80,15 Calculé pour  $C_{11}H_{20}O$  : C 79,91

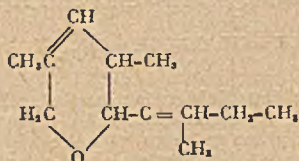
Trouvé H 11,23 Calculé C 11,21

Spectre Raman : 358 (f); 391 (f); 448 (f); 496 (f); 523 (AF); 549 (TF); 576 (TF); 647 (f); 710 (f); 757 (f); 802 (f); 845 (bande); 884 (AF); 902 (f); 958 (f); 1125 (f); 1375 (F); 1446 (TF); 1552 (TF); 1617 (AF); 1655 (F); 1660 (F); 1677 (F).

Il présente deux fortes raies éthyléniques 1655 et 1677 correspondant aux isomères *cis* et *trans*.

Il présente en outre une très forte raie en 1552.

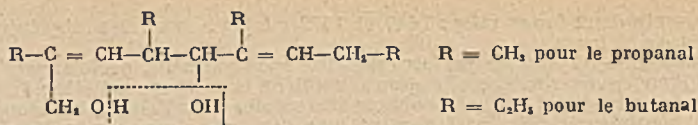
Cette substance paraît être un dihydropyrane substitué de formule :



**Conclusion.** — L'action de l'éthylate de sodium en excès sur le propanal détermine la formation de l'aldéhyde  $\alpha$ -méthyl,  $\beta$ -éthyl acrylique.

Cet aldéhyde non isolable dans le milieu réactionnel subit la réaction de Cannizaro. L'alcool éthylénique qui en dérive est très actif et se condense à son tour suivant le type aldolique sur l'aldéhyde éthylénique qui lui a donné naissance.

Il en résulte un diène-diol du type général.



très facilement déshydratable.

Le produit de cette déshydratation est un dihydropyrane substitué, si comme il est naturel de le penser, les deux groupes oxhydriles interviennent.

Ce schéma réactionnel doit s'étendre dans les mêmes conditions aux homologues supérieurs du propanal, comme un essai préliminaire sur le butanal nous l'a déjà indiqué.

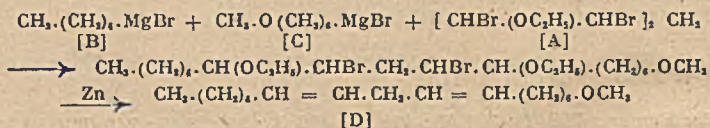
(École Normale supérieure. Laboratoire de Chimie.)

N° 52. — Synthèse totale de l'acide linoléique;  
par Pierre BAUDART (28.10.43).

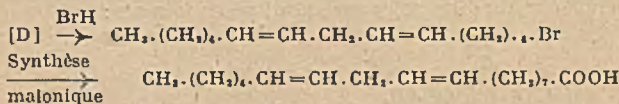
En condensant successivement avec le diéthoxy-1.5 tétrabromo-1.2.4.5 pentane, dérivé du glutaraldéhyde; les magnésiens du bromo-1 pentane et du méthoxy-1 bromo-6 hexane, et en réduisant par le zinc dans l'alcool *n*-butylique le produit brut obtenu, nous avons préparé à côté des dérivés symétriques, un éther diéthylénique: méthoxy-1 hexadécadiène-7.10. Celui-ci, désalcoylé et transformé en ester halogéné, conduisait par une synthèse malonique, à l'acide Δ 9:10 12:13 octadécadiénoïque.

Cet acide a été identifié avec l'acide naturel préalablement élaïdinisé par le sélénium (tétrabromure F. 77°-78°). Il s'agit donc d'un stéréoisomère de l'acide naturel.

La meilleure méthode de synthèse des oléfines est actuellement celle de Dyskra, Lewis et Boord (1): action des magnésiens sur les éthers α-β dibromés préparés à partir des aldéhydes; puis réduction par le zinc du produit obtenu. Cette méthode a été largement utilisée et étendue (2) (3) (4). Ainsi, Noller et Bannerot (5) ont effectué une synthèse de l'acide oléique. Récemment, nous-mêmes (6), avons synthétisé ce même acide d'une manière un peu différente, en passant par un éther éthylénique (à partir du méthoxy-1 bromo-6 hexane et de l'éthoxy-1 dibromo-1.2 décane). Nous avons songé qu'en faisant agir successivement sur le diéthoxy-1.5 tétrabromo-1.2.4.5 pentane [A], dérivé du glutaraldéhyde, le magnésien du bromo-1 pentane [B] et celui du méthoxy-1 bromo-6 hexane [C], on pourrait arriver à un éther diéthylénique: méthoxy-1 hexadécadiène-7.10 [D], suivant les réactions schématiques suivantes:



Bien entendu, à côté du dérivé mixte [D] devaient se former des dérivés symétriques résultant de l'action de deux molécules de [B] ou de [C] sur une même molécule de [A]. [D] transformé en ester bromhydrique par BrH après « blocage » des doubles liaisons par Br conduit à l'acide linoléique par une synthèse malonique:



La difficulté résidait donc dans l'obtention du glutaraldéhyde, corps difficilement accessible et très peu étudié et de son dérivé [A]. Un produit de départ de préparation aisée est la dioxime; grâce notamment à l'excellente méthode de Shaw (7): la réduction partielle de la pyridine donne la 1.4-dihydropyridine dont le noyau s'ouvre sous l'influence de l'hydroxylamine en donnant la glutaraldéhydeoxime. De cette dernière, nous avons essayé de libérer l'aldéhyde par action des vapeurs nitreuses (méthode de Harries (8) pour la succinaldéhyde); nous n'avons obtenu que des rendements insignifiants. Tous nos essais en vue d'obtenir intermédiairement le glutaraldéhyde nous ont conduit à des échecs à peu près complets. Nous avons alors mis au point une méthode où le passage s'effectue presque directement de la dioxime à une autre forme stable, le diacétal: l'oxime, dans l'alcool et l'acide

acétique, traitée par le nitrite d'éthyle fournit l'aldéhyde que l'on traite immédiatement sans l'isoler par un excès d'alcool, suivant une technique déterminée, afin d'obtenir l'acétal. Celui-ci, avec  $\text{PCl}_5$ , donne le diéthoxy dichloro-1.5 pentane, qui bromé donne [A]. Ces deux corps sont très instables : le premier distille avec décomposition notable, le second ne peut être distillé.

L'éther halogéné [C] s'obtient par la méthode de Dionneau (9) à partir du dibromo-1.6 hexane, lui-même préparé par réduction de l'adipate de méthyle et action de  $\text{BrH}$  sur l'hexane diol obtenu (10).

Le bromo-1 pentane [B] s'obtient aisément à partir du bromure de butyle normal et de l'éther chlorométhylrique donnant l'éther méthyl-pentylrique, puis saturation par  $\text{HBr}$  de ce dernier.

L'acide linoléique de synthèse n'a pu être identifié directement avec le produit naturel (F. du tétrabromure  $113^\circ-114^\circ$ ). L'acide de synthèse donnait, à côté d'une grande quantité de bromures huileux, un bromure cristallisé, fondant à  $77^\circ-78^\circ$ , que nous avons identifié avec le tétrabromure de l'acide naturel, élaïdinisé par le sélénium suivant la méthode de Kass et Burr (11). Il y a donc lieu d'admettre qu'il s'agit d'un stéréoisomère de l'acide naturel et qu'ils possèdent bien tous deux la formule  $\Delta 9:10\ 12:13$  octadécadiénoïque.

#### PARTIE EXPÉRIMENTALE.

**Bromo-1 pentane [B].** — Le magnésien de 150 g de bromure de *n*-butyle traité par 87 g d'éther chlorométhylrique en solution étherée donne, après les traitements d'usage, 73 g de méthoxy-1 pentane ( $E_{700} = 100^\circ-102^\circ$ ). Ce dernier saturé par  $\text{BrH}$  sec à  $80^\circ-100^\circ$  donne 88 g de [B] ( $E_{700} = 122^\circ-124^\circ$ ,  $n_D^{20} = 1,4290$ ,  $d_4^{20} = 1,1552$ ).

**Dibromo-1.6 hexane.** — 100 g d'adipate de méthyle dans 2 l d'éthanol rigoureusement anhydre, réduits par 150 g de Na, donnent suivant la technique de Müller et Sauerwald (10), 40 g d'hexane diol ( $E_s = 121^\circ-124^\circ$ ) qui traité par  $\text{BrH}$  sec suivant la technique des mêmes auteurs donne le dibromo-1.6 hexane ( $E_s = 77^\circ-80^\circ$ ) avec un rendement de 75 0/0 environ.

**Méthoxy-1 bromo-6 hexane [C].** — Le précédent est traité par la quantité théorique de méthylate de Na dans le méthanol et l'éther absolus (9). Après repos de 6 à 7 jours, la réaction est complète, sans qu'il soit nécessaire de l'achever par chauffage; le produit séparé est fractionné avec soins par plusieurs distillations ( $E_{100} = 105^\circ-107^\circ$ ). Les produits de tête (diméthoxy-1.6 hexane) et de queue (dibromo-1.6 hexane) rentrent dans le cycle de la préparation après transformation des premiers en dibromohexane. Le rendement global atteint 80 0/0. Il est aisé d'obtenir ce produit pur à la condition d'opérer sur d'assez grandes quantités.  $n_D^{20} = 1,4469$ ,  $d_4^{20} = 1,1887$ .

**Glutaraldéhyde (Méthode de B. D. Shaw (7)).** — 160 g de pyridine dans 700  $\text{cm}^3$  d'éthanol anhydre bouillant sont réduits par 46 g de Na. Le mélange est traité par 70 g de chlorhydrate d'hydroxylamine et 100  $\text{cm}^3$  de  $\text{ClH}$  concentré, puis porté 2 h à l'ébullition. Après refroidissement, élimination de  $\text{ClNa}$  par filtration, concentration, l'oxime cristallise lentement (plusieurs jours). Rendement : 50 à 60 g. L'excès de pyridine est presque quantitativement récupérable dans le distillat et la liqueur mère.

**Tétraéthylacétal du glutaraldéhyde.** — A 50  $\text{cm}^3$  d'alcool à 95 0/0 et 5  $\text{cm}^3$  d'acide acétique agités mécaniquement, 180 g d'oxime et 240 g de nitrite d'éthyle sont ajoutés progressivement et alternativement. La température étant maintenue aux environs de  $0^\circ$ . Lorsque tout dégagement de  $\text{N}_2\text{O}$  a cessé, et toute parcelle d'oxime disparu, 100 g d'éthanol à 3 0/0 de  $\text{ClH}$ , puis 40 g de  $\text{Cl}_2\text{Ca}$  anhydre sont ajoutés lentement en maintenant l'agitation et la température. Le mélange est maintenu 5 h à  $0^\circ$ , puis 48 h à la température ordinaire. L'acétal est extrait à l'éther de pétrole et rectifié ( $E_s = 97^\circ-100^\circ$ ). Rendement : 175 g,  $n_D^{20} = 1,4232$ ,  $d_4^{20} = 0,9009$ .

**Diéthoxy-1.5 tétrabromo-1.2.4.5 pentane [A].** — Le précédent est traité lentement à  $30^\circ-40^\circ$  sous agitation par 290 g de  $\text{PCl}_5$ .  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  et  $\text{POCl}_3$  sont chassés dans le vide et le résidu distillé ( $E_{100} = 90^\circ-100^\circ$  avec décomposition partielle). Les 118 g obtenus sont bromés à  $0^\circ$  par 165 g de Br. Le produit, traité dans le vide par un courant de  $\text{CO}_2$  pour éliminer les dernières traces de  $\text{ClH}$  est utilisé immédiatement sans autre purification (240 g).

**Méthoxy-1 hexadécadiène-7.10 [D].** — Au précédent dissout dans 300  $\text{cm}^3$  d'éther et maintenu à  $-5^\circ-0^\circ$ , est ajouté le magnésien de 78 g de [B] dans 200  $\text{cm}^3$  d'éther puis celui de 120 g de [C] dans 300  $\text{cm}^3$  d'éther. Le produit est repris par le mélange glace-acide acétique. Après élimination de l'éther, le résidu brut (260 g), dissout dans 350  $\text{cm}^3$  d'alcool *n*-butylique, est porté à l'ébullition pendant 6 h en présence de 100 g de Zn pulvérisé. Après reprise par l'eau acidulée et élimination du butanol, le produit est soumis à 3 rectifications. La fraction finale : 11 g ( $E_s = 144^\circ-147^\circ$ ) a les caractéristiques suivantes : indice d'iode (Rosenmund Kuhnhen) 164, indice

de méthoxyle (Zeisel) 10,5 0/0. Valeurs théoriques pour  $\text{CH}_2\text{O C}_1\text{H}_2$  (=): IJ: 201,5 indice de méthoxyle: 12,3. Le produit est donc assez impur.

Les caractéristiques des fractions de tête et de queue montrent qu'elles contiennent les dérivés symétriques: pentadécadiène-6-9 et diméthoxy-1.17 heptadécadiène-7.10.

*Bromo-1 hexadécadiène-7.10.* — 9 g du précédent sont bromés dans l'éther à 0°, puis traités à 100°-130° par  $\text{BrH}$  sec jusqu'à saturation. Le produit obtenu est dissout dans 20 cm<sup>3</sup> d'éthanol et débromé lentement par 15 g de Zn. Après reprise par l'eau, extraction à l'éther et rectification, 8 g sont obtenus ( $E_{60}$  = 136°-140°) Br 0/0 23,8, calculé pour  $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{Br}$ : 26,6 0/0.

*Acide linoléique.* — Le précédent est transformé en dérivé iodé par  $\text{I}_2\text{Na}$  dans l'acétone, et celui-ci ajouté à 10 cm<sup>3</sup> d'alcool *n*-butylique, dans lequel ont réagi préalablement 1,5 g de Na et 20 g de malonate d'éthyle. Après ébullition de 4 h. et après les traitements d'usage, le produit brut est saponifié par  $\text{HKO}$  alcoolique et décarboxylé dans le vide. Les produits neutres sont extraits et l'acide rectifié 2 fois: 3,2 g ( $E_{60}$  = 179°-183°) ind. de neutral = 192,5; indice d'iode = 152 (calculé:  $\text{IN} = 200$ ,  $\text{IJ} = 181,5$ ) 2 g d'acide, bromés dans l'éther de pétrole ont donné 0,35 g de bromures cristallisés ( $F = 77^\circ\text{-}78^\circ$ ). Br 0/0: 53,1, calculé pour  $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{Br}_2$ : 53,4 0/0.

*Elaidinisation de l'acide naturel.* — Du linoléate de méthyle pur est chauffé pendant 6 h à 210° dans une atmosphère de  $\text{CO}_2$  en présence de 0,5 0/0 de sélénium. Après rectification et saponification, l'acide libéré, bromé dans l'éther de pétrole donne 25 0/0 de tétrabromures solides qui, recristallisés, fondent à 77°-78° purs ou mélangés avec le produit de synthèse.

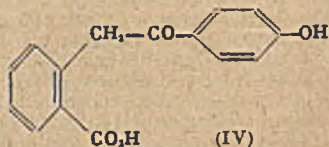
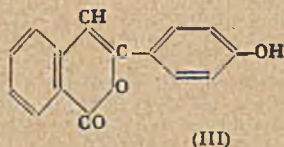
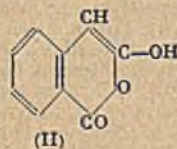
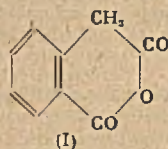
(1) DYSKRA, LEWIS et BOORD, *J. Am. Chem. Soc.*, 1930, 52, 3396. — (2) SHENAKER et BOORD, *J. Am. Chem. Soc.*, 1931, 53, 1505. — (3) SODAY et BOORD, *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, 55, 3293. — (4) WIBAUT et GITSELS, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940 59, 947. — (5) NOLLER et BANNEROT, *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, 56, 1563. — (6) BAUDART, *C. R.*, octobre 1943. — (7) SHAW, *J. Chem. Soc.*, 1924, 125, 3041; 1925, 127, 215; 1937, 300. — (8) HARRIES *Ber.*, 1901, 34, 1488; 1902, 35, 1183; 1906, 39, 3670. — (9) DIONNEAU, *C. R.*, 1907, 145, 127. — (10) MULLER et SAUERWALD, *Sitzungsberichte Wien*, 1927, 136, 521. — (11) KASS et BURR, *J. Am. Chem. Soc.*, 1939, 61, 1063.

(Institut Technique supérieur de la  
Chambre de Commerce de Mar-  
seille, École de Chimie.)

### N° 53. — Condensation de l'anhydride homophtalique avec les phénols; par BUU-HOI (10.9.43).

L'auteur montre, par de nombreux exemples, que l'anhydride homophtalique se condense avec les phénols en présence de déshydratants pour engendrer des 3-hydroxyarylisocoumarines. Ces derniers corps peuvent s'hydrater par les alcalis en acides  $\beta$ -désoxybenzoléno- $\alpha$ -carboniques hydroxylés.

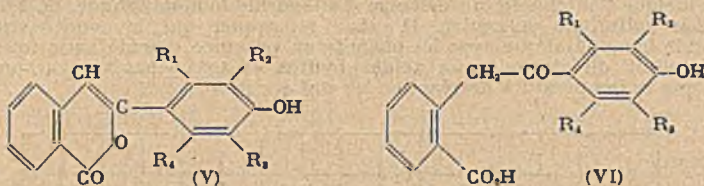
Il y a déjà quelquel temps (1), j'avais montré que l'anhydride homophtalique (I), chauffé avec le phénol en présence de chlorures métalliques ( $\text{Cl}_2\text{Sn}$ ,  $\text{Cl}_2\text{Zn}$ , etc...) à température élevée, fournit comme produit principal de réaction le corps (III), qui est la 3[*p*-hydroxyphényl]-isocoumarine; dans cette condensation, il semble



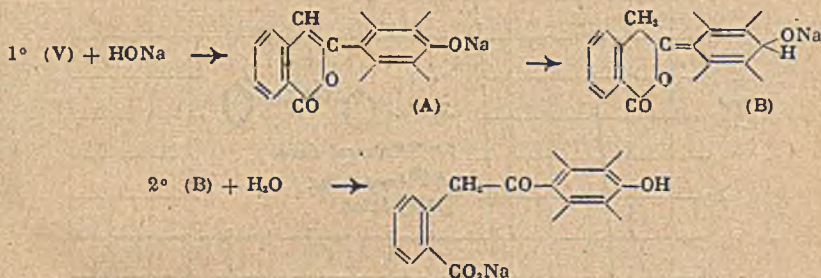
ainsi que l'anhydride homophtalique réagit sous la forme tautomérique (II) 3-hydroxyisocoumarinique. Le corps de formule (III) présente des propriétés chimiques intéressantes: il s'hydrolyse facilement par dissolution dans les alcalis

caustiques en acide 4'-hydroxy- $\beta$ -désoxybenzoïne-*o*-carbonique (IV); en outre, il manifeste au point de vue physiologique des propriétés irritantes sur l'intestin, et agit ainsi comme purgatif drastique (2).

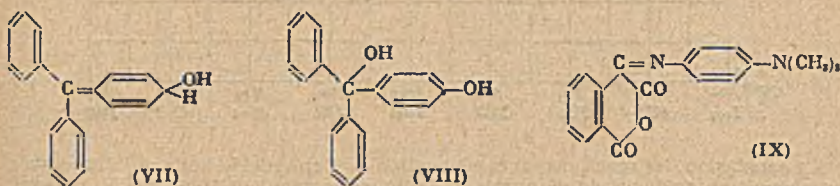
Le présent travail a pour but de faire connaître d'autres composés appartenant à la même famille que le corps (III). J'ai pu, en effet, constater que la réaction de l'anhydride homophtalique avec les substances phénoliques les plus diverses s'effectue de la même manière qu'avec le phénol lui-même. Comme déshydratant,



on a intérêt à se servir du chlorure stannique; on obtient ainsi toute une série de composés de formule générale (V), ayant à peu près les mêmes propriétés physiques, chimiques et physiologiques que la substance mère (III). En particulier, ils se dissolvent dans la soude aqueuse en donnant des solutions fortement colorées en jaune: cette coloration disparaît d'ailleurs très rapidement, surtout si l'on chauffe légèrement la solution. Si l'on acidifie alors cette dernière au moyen d'un acide minéral dilué, il se précipite l'acide  $\beta$ -désoxybenzoïne-*o*-carbonique hydroxylé correspondant (VI). Comment peut-on rendre compte de ce phénomène de coloration? Il me semble qu'on pourrait admettre peut-être la suite des réactions suivantes:



Ce serait ainsi le composé (B) auquel il faut attribuer la coloration jaune intense. Cette explication présente l'avantage de rapprocher le cas envisagé ici de la desmotropie des oxytriaryl-carbinols: ces derniers corps, on le sait, possèdent une forme incolore, et une forme jaune laquelle, selon Gomberg et ses collaborateurs, doit être représentée par la formule quinonique (VII); la forme incolore est représentée selon les mêmes auteurs par la formule (VIII).

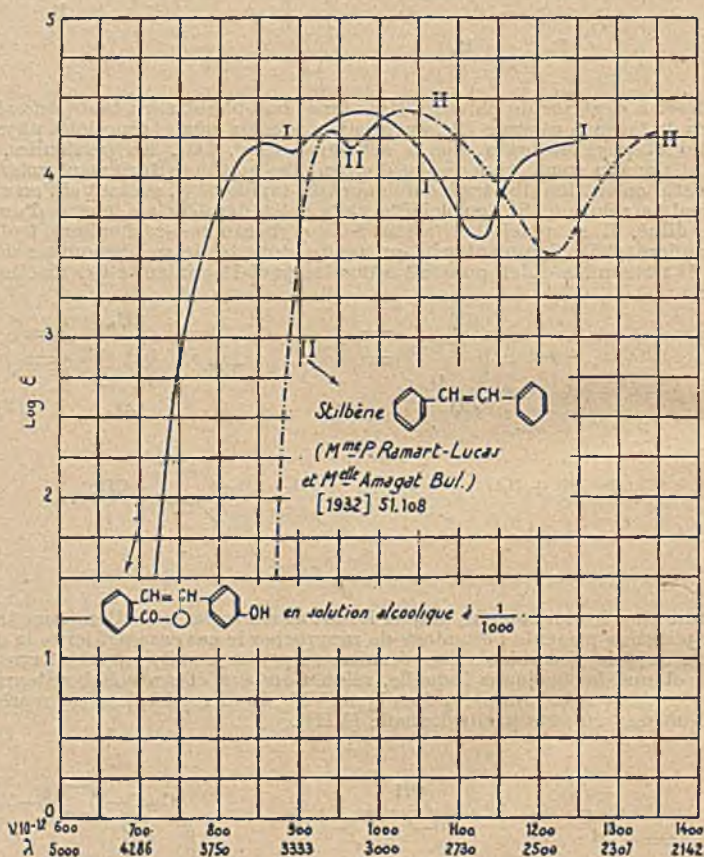


Comme on le voit, l'analogie avec la formule (B) est évidente.

Quant aux spectres d'absorption des composés (V) dans l'ultra-violet, ils manifestent une très grande analogie avec celui du chromophore fondamental correspondant qui est le stilbène. La figure ci-jointe montre que le corps (III) possède 2 bandes d'absorption principales tout comme le stilbène; seule la position de ces bandes est déplacée vers les grandes longueurs d'onde par la présence de l'oxydryle en para. L'addition d'alcali change complètement l'absorption; malheureusement, le spectre de la solution alcaline jaune n'a pu être déterminé avec précision en raison de la rapidité avec laquelle il évolue. Signalons seulement qu'il n'est pas sans analogie avec celui de la solution alcaline d'anhydride homophtalique (3).

Au cours des condensations que j'ai étudiées, j'ai remarqué la formation, en

même temps que les isocoumarines, de traces d'homophtaléines donnant des solutions fortement colorées avec les alcalis aqueux. Lorsque l'on prend comme phénol la résorcine, l'impureté correspondante est douée d'une fluorescence verte intense en milieu alcalin : c'est sans doute l'« homofluorescéine ». Malheureusement, ces produits secondaires de réaction ne sont pas isolables à l'état de pureté. Notons à ce propos que Wislicenus (4) avait déjà pu observer depuis bien longtemps la formation d'une substance présentant une belle fluorescence verte en solution alcaline lorsque l'on chauffe un mélange d'anhydride homophtalique, de résorcine et d'acide sulfurique concentré. Il est à remarquer que la condensation de l'anhydride homophtalique avec les phénols en présence d'acide sulfurique concentré conduit directement aux acides hydroxy-désoxybenzoïne-o-carboniques, pourvu que la température de réaction ne soit pas trop élevée,



En conclusion, les réactions de condensation de l'anhydride homophtalique avec les phénols en présence de chlorures métalliques à chaud mettent en jeu presque uniquement la forme énolique (II) de cet anhydride, et il en résulte aisément des 3-hydroxyaryl-isocoumarines, famille de corps non étudiée jusqu'ici. Des essais bactériologiques montrent que ces derniers composés ne semblent pas posséder de propriétés bactéricides intéressantes. Par contre, absorbés par le tube digestif ils ont une action irritante et drastique tout comme le premier terme (III) de la série.

Que l'anhydride homophtalique soit extrêmement réactif sous sa forme énolique, cela se constate avec la plus grande netteté dans l'action de la *p*-nitro-sodiméthylaniline. Alors que les substances possédant des méthylènes réactifs (cyanure de benzyle, acénaphthénone, etc...) ne réagissent avec ce réactif qu'en présence de catalyseurs (soude caustique, par ex.), l'anhydride homophtalique se combine à froid avec lui en l'absence de tout catalyseur pour donner naissance à la *p*-diméthyl-

thylamino-anile de l'anhydride phtalonique (IX). M. André Meyer (5) a signalé, il y a plus de 11 ans, que (I) est susceptible de donner des azométhines avec les dérivés nitrosés des amines aromatiques, sans avoir donné, ni alors, ni depuis, de renseignements précis sur les substances ainsi obtenues. En tout cas, ce qui me semble surtout intéressant dans cette réaction de (I) avec la *p*-nitrosodiméthylaniline, c'est qu'elle s'effectue sans catalyseur. Une autre réaction intéressante de (I) à ce point de vue est son oxydation facile par  $\text{SeO}_2$ , sur laquelle je reviendrai dans une étude générale des réactions d'oxydation par ce dernier corps.

### PARTIE EXPÉRIMENTALE.

#### I. — Condensation de l'anhydride homophtalique avec l'orthocrésol.

3,50 g de (I) sont chauffés avec 10 g de chlorure stannique et 6 g (ce qui représente un grand excès) d'orthocrésol vers  $120^\circ$  au bain d'huile. On constate un abondant dégagement de gaz chlorhydrique, qui a cessé complètement au bout d'une demi-heure environ. On laisse refroidir, verse le mélange dans de l'eau acidulée par  $\text{ClH}$ , et obtient ainsi une masse rougeâtre solide, qu'on triture à plusieurs reprises avec de l'acide chlorhydrique dilué, puis avec de l'eau bouillante qui dissout le crésol en excès. Après plusieurs cristallisations dans un mélange d'éther et d'acétate de méthyle, le produit se présente sous la forme d'aiguilles prismatiques très faiblement jaunâtres, soyeuses, F.  $232^\circ$ , se dissolvant dans les solutions aqueuses d'alcalis caustiques avec une coloration jaune intense mais fugace. Rendement: 2,50 g.

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3$  (252): calculé C 76,19 H 4,76  
trouvé 76,15 4,87

C'est donc la (3'-méthyl-4'-hydroxy-phényl)-3-isocoumarine (formule (V) avec:  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{H}$ , et  $\text{R}_4 = \text{CH}_3$ ). Les solutions alcalines décolorées précipitent par addition d'acide chlorhydrique dilué, l'acide (3'-méthyl-4'-hydroxy)- $\beta$ -désoxybenzoïne-*o*-carbonique (formule (VI) avec:  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{H}$  et  $\text{R}_4 = \text{CH}_3$ ). Ce sont, après cristallisation de l'alcool dilué, des aiguilles incolores fondant vers  $212^\circ$  en se déshydratant; les solutions dans l'acide sulfurique pur sont fortement colorées en jaune. Le rendement est sensiblement quantitatif.

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4$  (270): calculé C 71,11 H 5,18  
trouvé 70,91 5,32

#### II. — Condensation de (I) avec le mêtacrésol.

Le mode opératoire ainsi que les proportions de substances sont identiques au cas précédent. Après des cristallisations répétées du produit de la réaction dans l'éther additionné d'acétate de méthyle, on obtient des aiguilles prismatiques très légèrement jaunâtres, fondant vers  $216^\circ$ . Le rendement est excellent en (2'-méthyl-4'-hydroxy-phényl)-3-isocoumarine (formule (V) avec:  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{H}$  et  $\text{R}_4 = \text{CH}_3$ ). Coloration jaune vif avec la soude aqueuse.

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3$  (252): calculé C 76,19 H 4,76  
trouvé 76,36 4,99

Par un traitement alcalin identique à celui de l'exemple précédent, on isole quantitativement l'acide (2'-méthyl-4'-hydroxy)- $\beta$ -désoxybenzoïne-*o*-carbonique (formule (VI) avec:  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{H}$  et  $\text{R}_4 = \text{CH}_3$ ), cristallisant de l'alcool dilué sous forme d'aiguilles incolores F.  $163^\circ$ ; halochromie jaune avec  $\text{SO}_2\text{H}_2$  pur.

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4$  (270): calculé C 71,11 H 5,18  
trouvé 70,77 5,29

#### III. — Condensation de (I) avec le xylénol-1.3.5.

La technique de condensation est la même, sauf que dans le cas présent, on chasse le xylénol en excès par entraînement à la vapeur d'eau. La (2'.6'-diméthyl-4'-hydroxy-phényl)-3-isocoumarine (formule (V) avec:  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}$  et  $\text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{CH}_3$ ) cristallise de l'alcool à  $96^\circ$  sous forme de cristaux brillants, sensiblement incolores, fondant vers  $188^\circ$ . Coloration jaune intense avec la soude aqueuse; bons rendements.

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3$  (266): calculé C 76,31 H 5,26  
trouvé 76,27 5,32

L'hydrolyse alcaline fournit l'acide (2'-6'-diméthyl-4'-hydroxy)- $\beta$ -désoxybenzoïne-o-carbonique (formule (VI) avec  $R_1 = R_2 = H$  et  $R_3 = R_4 = CH_3$ ), cristallisant de l'acide acétique glacial sous la forme d'aiguilles brillantes, fondant à 160°. Halochromie jaune avec  $SO_4H_2$ .

$C_{17}H_{16}O_4$  (284): calculé C 71,83 H 5,63  
trouvé 71,49 5,84

#### IV. — Condensation de (I) avec le xylénol-1.4.5.

On obtient de la même manière que précédemment la (2'.5'-diméthyl-4'-hydroxy-phényl)-3-isocoumarine (formule (V) avec  $R_1 = R_2 = H$  et  $R_3 = R_4 = CH_3$ ) cristallisant de l'alcool méthylique en aiguilles incolores, fondant à 204° et se dissolvant dans la soude en donnant une coloration vert jaunâtre. Bon rendement.

$C_{17}H_{14}O_3$  (266): calculé C 76,31 H 5,26  
trouvé 76,27 5,44

L'acide (2'.-5'-diméthyl-4'-hydroxy)- $\beta$ -désoxybenzoïne-o-carbonique correspondant (formule (VI) avec  $R_1 = R_2 = H$  et  $R_3 = R_4 = CH_3$ ) cristallise de l'acide acétique sous forme de prismes incolores, F. 184°-185°. Coloration jaune avec  $SO_4H_2$ .

$C_{17}H_{14}O_4$  (288): calculé C 71,83 H 5,63  
trouvé 71,88 5,95

#### V. — Condensation de (I) avec la résorcine.

On chauffe à reflux au bain d'huile un mélange de 10 g de  $Cl_4Sn$ , 3 g de (I) et 5 g de résorcine pendant 1 heure environ. Après le traitement habituel, on obtient des cristaux qui, après de nombreuses purifications avec un mélange d'éther et d'acétate de méthyle, se présentent sous la forme d'aiguilles jaunes, fondant vers 226°-227°, solubles dans la soude aqueuse avec une coloration jaune orange intense fugace. C'est la (2'.4'-dihydroxy-phényl)-3-isocoumarine (formule (V) avec  $R_1 = R_2 = R_3 = H$  et  $R_4 = OH$ ).

$C_{11}H_{10}O_4$  (254): calculé C 70,86 H 3,93  
trouvé 70,97 4,26

L'acide (2'.4'-dihydroxy)- $\beta$ -désoxybenzoïne-o-carbonique (formule (VI) avec  $R_1 = R_2 = R_3 = H$  et  $R_4 = OH$ ) correspondant se présente sous forme de cristaux fins incolores (de l'acide acétique), se déshydratant vers 205° environ en régénérant l'isocoumarine qui fond ensuite alors vers 225°-226°.

$C_{11}H_{10}O_3$  (268): calculé C 66,17 H 4,41  
trouvé 65,87 4,64

#### VI. — Condensation de (I) avec la p-nitrosodiméthylaniline.

Une molécule de (I) et 1 molécule de nitrosodiméthylaniline sont dissoutes à froid ensemble dans du benzène anhydre: il se produit une réaction immédiate avec dégagement de chaleur et virage de couleur de la solution au violet foncé. En même temps, on constate le dépôt progressif de cristaux; on laisse reposer 12 heures, et essore la masse obtenue. On lave avec un peu de benzène froid et recristallise dans ce solvant. On aboutit ainsi à de fins cristaux mordorés, solubles dans l'acétone, peu solubles dans le benzène à froid, solubles dans l'alcool avec altération progressive. Les solutions diverses sont violettes. Le point de décomposition des cristaux est de 119° environ. Rendement: 80 0/0.

$C_{17}H_{14}O_2N_2$  (294): trouvé N 9,90 calculé N 9,50

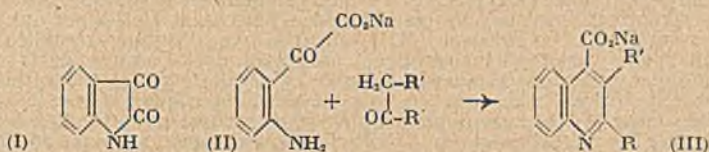
Le produit se dissout dans la soude aqueuse avec décoloration: on obtient alors une solution jaune (d'acide phtalonique). La présence d'acide phtalonique est décelée par sa transformation par la chaleur en acide phtalique, ce dernier corps étant caractérisé par son point de fusion et la réaction à la résorcine.

(1) BUU-HOI, C. R., 1939, 209, 322. — (2) BUU-HOI, C. R., 1940, 210, 419. — (3) BUU-HOI, C. R., 1940, 211, 564, fig. 1. — (4) Liebig's *Annalen*, t. 233, p. 106 et suivantes. — (5) A. MEYER et R. VITTENET, *Annales de Chim.*, 1932, 17, p. 365 et suivantes.

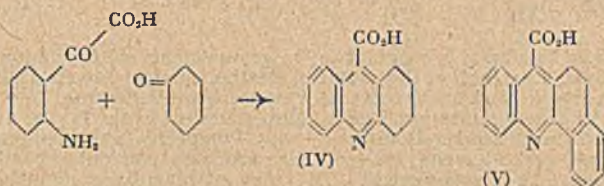


N° 54. — Contribution à l'étude de la réaction de Pfitzinger-Borsche (1<sup>er</sup> mémoire); par MM. BUU-HOI et Paul CAGNIANT (7.8.43).

En 1888, Pfitzinger (1) découvrit que l'isatine (I) réagit en milieu alcalin sur les cétones de formule générale  $R-CO-CH_2-R'$  (c'est-à-dire les cétones possédant un groupement méthylénique libre à côté de la fonction carbonyle) pour donner naissance à des acides cinchoniniques substitués de formule générale (III) :

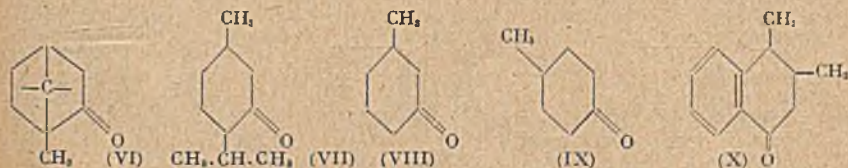


Dans ces réactions, l'isatine entre donc en combinaison avec les cétones sous sa forme ouverte (II) d'isatate alcalin. Cette réaction de Pfitzinger présente un très grand intérêt pour diverses raisons. Tout d'abord, si on l'applique à l'acétophénone, on obtient l'acide phényl-2-cinchoninique ou atophan, dont l'action cholérétique et antirhumatismale est bien connue des médecins. Ce pouvoir thérapeutique, découvert par Nicolater et Dhorn (2), a incité les chimistes à condenser l'isatine avec toute une série d'acétophénones substituées (3), et encore à l'heure actuelle, plus de 50 ans après la découverte initiale de Pfitzinger, on voit encore

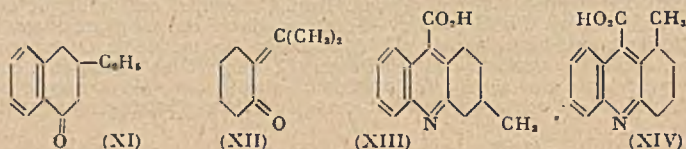


apparaître de nombreux brevets pris dans ce domaine. L'intérêt pratique que présentent les acides 2-aryl-cinchoniniques a encore subi un énorme accroissement du fait que, vers 1910, Borsche et Rottsieper (4) réussirent à étendre la condensation de Pfitzinger aux cyclanones : c'est ainsi, par exemple, que ces auteurs purent préparer, à partir de l'isatine et de la cyclohexanone, l'acide *bz*-tétrahydroacridine-mésocarboxylique (IV), qui ouvre la voie à la synthèse de l'acridine. Et ce n'est pas tout : en 1932, J. von Braun (5) généralise la réaction de Borsche-Rottsieper à l' $\alpha$ -tétralone, et obtient sans difficulté l'acide benzacridine-carboxylique (V) correspondant, qui s'est révélé être sous le nom de « tétrophan », un médicament à action strychninique employé maintenant contre certaines affections de la moelle épinière.

Mais, en dehors de leurs nombreuses applications pratiques, les réactions de Pfitzinger, de Borsche-Rottsieper et de von Braun présentent un intérêt théorique également considérable. En effet, tous les acides cinchoniniques substitués que l'on obtient ainsi perdent facilement (la plupart du temps par simple distillation dans le vide, comme nous avons eu constamment l'occasion de le constater) du gaz carbonique, et engendrent les quinoléines substituées correspondantes qui deviennent elles-mêmes la matière première pour l'obtention d'autres dérivés hétérocycliques. En outre, et c'est un point qui, à notre connaissance, n'a pas encore fait jusqu'ici l'objet d'études systématiques, la réaction de condensation de l'isatine avec les cétones (cycliques ou acycliques) nous semble être un instrument commode et nouveau pour l'étude de ce qu'il est convenu d'appeler « encombrement stérique ». A ce sujet, on ne trouve dans la littérature que des indications dispersées, mais qui sont cependant tout à fait démonstratives. C'est ainsi, par exemple, que Borsche et Rottsieper n'ont pu condenser l'isatine avec le camphre (VI) ni avec la menthone (VII). Ceci montre clairement que la réaction à l'isatine

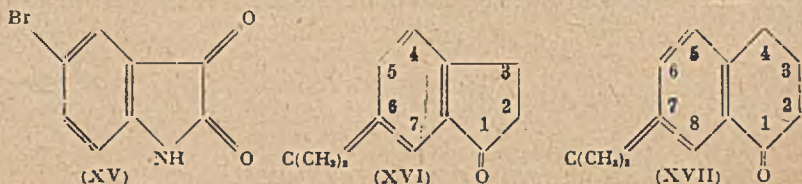


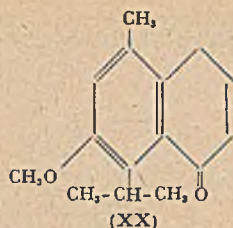
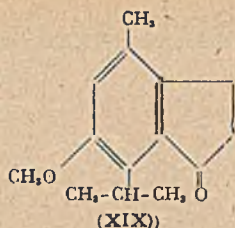
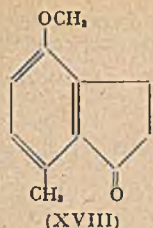
est extrêmement sensible à l'empêchement stérique, car la menthone comme le camphre, donnent sans difficultés et les réactions caractéristiques de la fonction cétone (oximation par exemple), et celles du groupement  $-\text{CH}_2-$  (dérivés benzylidéniques). Comme le montrent Borsche et Rottsieper, les  $\beta$ - et  $\gamma$ -méthyl-cyclohexanones (VIII) et (IX) réagissent au contraire facilement. Von Braun, au cours de ses études sur le tétraphan (6), a pu observer des phénomènes d'empêchement analogues : alors que l' $\alpha$ -tétralone se condense avec l'isatate de potassium en quelques heures, il a fallu 6 jours de chauffage pour combiner les 3,4-diméthyl- et 3-éthyl- $\alpha$ -tétralones (X) et (XI). Parfois, l'empêchement stérique peut conduire à des dérivations curieuses de ces réactions : Borsche et Rottsieper ont observé, par exemple, que la pulégone (XII), chauffée avec l'isatine en milieu alcalin, fournit l'acide 2-méthyl-cinchoninique, provenant de la rupture de la molécule de pulégone en acétone et condensation de ce dernier corps avec l'isatine. L'empêchement stérique influe aussi sur les rendements des condensations : la  $\alpha$ -méthyl-cyclohexanone (VIII) donne seulement 50 0/0 de rendement en produit de condensation avec l'isatine, alors que la 4-méthyl-cyclohexanone (IX) donne 70 0/0 de rendement. Enfin, le sens de la réaction peut être aussi conditionné par la présence de radicaux : par exemple, la cétone (VIII) donne l'acide cinchoninique (XIII) à l'exclusion de toute trace de l'isomère (XIV), le groupement  $-\text{CO}-$  de l'isatate alcalin



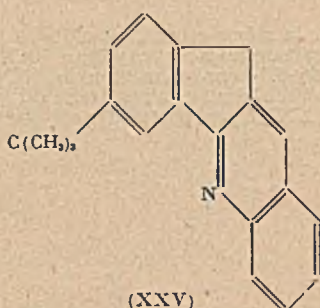
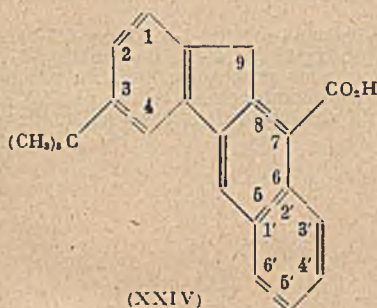
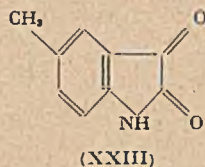
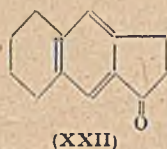
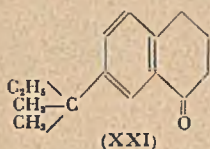
n'ayant aucune tendance à réagir avec le groupement méthylénique voisin du radical méthyle. La réaction des isatates alcalins sur les cétones  $\text{R}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{R}'$  est donc sensible à tous les aspects de l'empêchement stérique, tels qu'ils sont relatés dans les travaux classiques de V. Meyer ou de Vayon (7). Un autre intérêt de la réaction de Piltzinger-Borsche est que l'empêchement stérique peut être double sur une seule et même molécule : les radicaux peuvent encombrer soit la fonction cétone, soit le groupement  $-\text{CH}_2-$  devant réagir, soit simultanément les 2 fonctions. Il est clair que dans ce dernier cas, l'effet doit être particulièrement net : c'est ce que nous avons eu précisément l'occasion d'observer au cours d'expériences inédites : les palmitoyl- et stéaroyl-2-naphtalènes, traités par l'isatine dans les conditions normales, n'ont fourni aucune trace de produit de condensation ; de même l'isovaléryl-2-thiophène, chauffé une demi-journée avec l'isatate de potassium en milieu alcalin, n'a donné que des traces du produit de condensation. Nous aurons l'occasion de revenir plus longuement sur cette question ; signalons simplement que, d'après nos propres observations, comme celles d'autres auteurs la présence de radicaux au voisinage du groupe méthylène semble être plus empêchante que la présence de ces mêmes radicaux au voisinage de la fonction cétone : un exemple significatif de ce phénomène réside dans la condensation de la benzyl-acétone  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$  avec l'isatine. Crippa et Scevola (8), puis Borsche et Vorbach (9) ont observé que dans cette opération, c'est uniquement le groupement  $-\text{CH}_2-$  qui réagit, à l'exclusion du groupement  $-\text{CH}_2-$ , qui pouvait paraître *a priori* plus réactif.

Si l'on tient compte du fait que, sur la molécule d'isatine (I), on peut également mettre des substitutions (par exemple en position 7) et examiner le comportement des molécules chargées ainsi obtenues, on s'aperçoit que la réaction de Piltzinger-Borsche constitue un instrument particulièrement commode pour l'étude de l'empêchement stérique. Nous nous proposons de mettre ce point plus en lumière au cours d'une autre série de recherches. Quant au présent travail, il concerne la condensation de certaines  $\alpha$ -tétralones et  $\alpha$ -indanones substituées avec l'isatine et la 5-bromoisatine (XV) ; les cétones utilisées dans cette étude ont été déjà décrites dans d'autres mémoires. Ce sont : la 6-tertiobutyl-1-indanone (XVI), son homologue supérieur, la 7-tertiobutyl-1-tétralone (XVII), la 7-méthyl-4-méthoxy-1-indanone (XVIII), la 4-méthyl-7-isopropyl-6-méthoxy-1-indanone (XIX) et son





homologue supérieur, la 5-méthyl-8-isopropyl-7-méthoxy-1-tétralone (XX), et enfin, la 7-tertioamyl-1-tétralone (XXI). Ajoutons à cela la 5.6-tétraméthylène-1-indanone (XXII) que nous avons également condensée avec la 5-méthyl-isatine (XXIII). Toutes les condensations que nous avons effectuées avec ces divers éléments se sont faites normalement: seules les cétones (XIX) et (XX) semblent réagir un peu moins facilement que les autres. Les acides cinchoniques obtenus

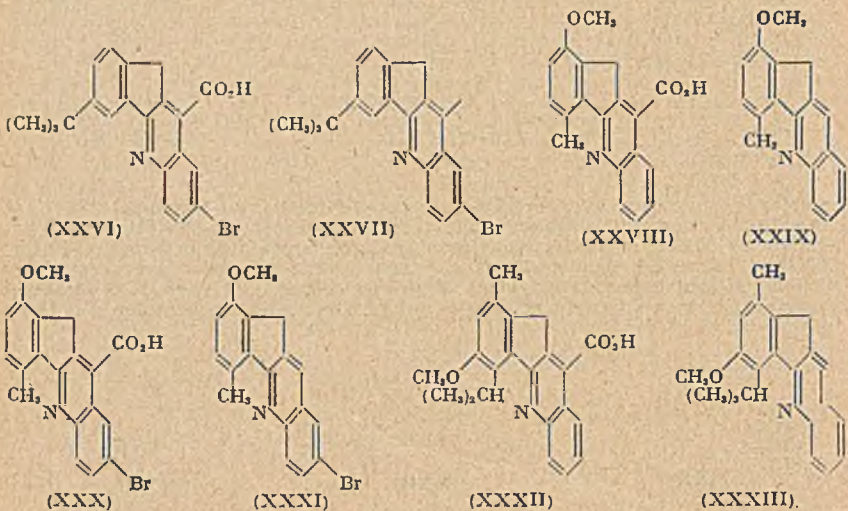


fondent en général haut, en perdant du gaz carbonique; seul, celui correspondant à la 7-tertioamyl-1-tétralone fond bas, ce qui doit être attribué à la structure fortement dissymétrique de sa molécule. Quoi qu'il en soit, tous ces acides, soumis à la distillation dans le vide, fournissent avec de bons rendements les quinoléines complexes correspondantes. Ces derniers corps sont des bases bien caractérisées, cristallisant facilement, sauf lorsque la molécule est par trop dissymétrique (cas des substances XXXVII) et (XLI) qui sont tout à fait rebelles à la cristallisation). Ces bases donnent des picrates très bien cristallisés, en général fort peu solubles dans l'alcool, et dont la couleur est d'autant plus foncée que, dans leur molécule, il existe plus de substituants hydrocarbonés ou méthoxyles. Les picrates des bases bromées sont, par contre, de couleur plus claire que celle des picrates des bases initiales (effet hypochrome des halogènes).

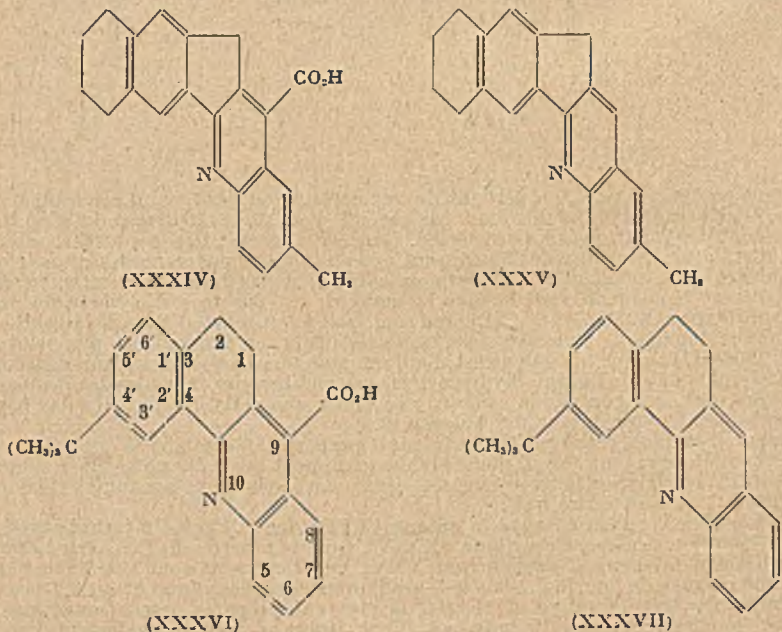
Quant à la nomenclature des corps ainsi préparés, elle semble à première vue assez compliquée; toutefois, il nous semble qu'on peut avoir des noms assez simples en faisant dériver nos hétérocycles des cycles carbonés correspondants. Dans ces conditions, on peut écrire que:

1° L'isatine, condensée avec la cétone (XVI), donne l'acide 3-tertioamyl-6.7-benzo-5-azafluorène-8-carboxylique (XXIV), qui, par perte de  $\text{CO}_2$ , engendre le 3-tertioamyl-6.7-benzo-5-azafluorène (XXV). Ces 2 corps ne sont autre chose que des homologues de l'acide 6.7-benzo-5-azafluorène-8-carboxylique et du 6.7-benzo-5-azafluorène que Noelting et Herzbaum (10) ont préparés depuis longtemps à partir de l'isatine et de l' $\alpha$ -indanone. (Von Braun a préparé également l'acide 9-méthyl-6.7-benzo-5-azafluorène-8-carboxylique, qui est physiologiquement actif comme son isomère, le tétrophan). La bromoisatine (XV), condensée avec (XVI), a fourni l'acide 4'-bromo-3-tertioamyl-6.7-benzo-5-azafluorène-8-carboxylique (XXVI), qui, décarboxylé, a donné le 4'-bromo-3-tertioamyl-6.7-benzo-5-azafluorène (XXVII); 2° l'isatine, condensée avec (XVIII), a donné l'acide 4-méthyl-

1-méthoxy-6.7-benzo-5-azafluorène-8-carboxylique (XXVIII), décarboxylé en 4-méthyl-1-méthoxy-6.7-benzo-5-azafluorène (XXIX); la bromoisatine, condensée

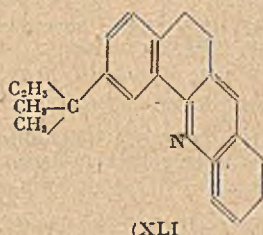
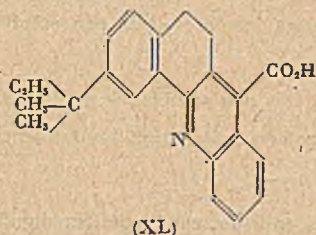
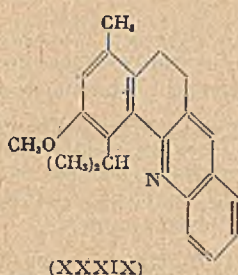
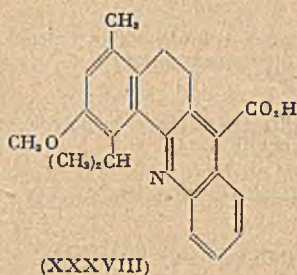


avec la même cétone, a conduit à l'acide 4'-bromo-4-méthyl-1-méthoxy-6.7-benzo-5-azafluorène-8-carboxylique (XXX), décarboxylé en 4'-bromo-4-méthyl-1-méthoxy-6.7-benzo-5-azafluorène (XXXI). Nous nous proposons, dans un prochain travail, d'étudier la réactivité du brome chez les combinaisons telles que (XXVII) ou (XXXI), en particulier vis-à-vis du réactif de Grignard; 3° l'isatine, condensée



avec la cétone (XIX), donne l'acide 1-méthyl-4-isopropyl-3-méthoxy-6.7-benzo-5-azafluorène-8-carboxylique (XXXII), décarboxylé en 1-méthyl-4-isopropyl-3-méthoxy-6.7-benzo-5-azafluorène (XXXIII); 4° la 5-méthylisatine, condensée avec la cétone (XXI), donne l'acide 2.3-tétraméthylène-6.7-benzo-5-azafluorène-8-

carboxylique (XXXIV), décarboxylé en 2.3-tétraméthylène-6.7-benzo-5-azafluorène (XXXV); 5° l'isatine, condensée avec la cétone (XVII), donne l'acide 4'-tertio-



butyl-1.2-dihydro-3.4-benzacridine-9-carboxylique (XXXVI), décarboxylé en 4'-tertio-butyl-1.2-dihydro-3.4-benzacridine (XXXVII); 6° l'isatine, condensée avec la cétone (XX) donne l'acide, (6'-méthyl-3'-isopropyl-4'-méthoxy-1.2-dihydro-3.4-benzacridine-9-carboxylique (XXXVIII), décarboxylé en 6'-méthyl-3'-isopropyl-4'-méthoxy-1.2-dihydro-3.4-benzacridine (XXXIX); 7° enfin, l'isatine, condensée avec la cétone (XXI) fournit l'acide 4'-tertioamyl-1.2-dihydro-3.4-benzacridine-9-carboxylique (XL), décarboxylé en 4'-tertioamyl-1.2-dihydro-3.4-benzacridine (XLI).

## PARTIE EXPÉRIMENTALE.

### I. — Méthode de condensation.

La technique que nous avons employée tout au long de ce travail consiste à chauffer au reflux au bain-marie 1 mol./g d'isatine (ou de bromoisatine, ou de méthylisatine) avec 1 mol./g de cétone (plus un petit excès) et 3 mol./g de potasse en milieu hydroalcoolique. La durée de chauffe est de 12 heures, après refroidissement, on dilue avec beaucoup d'eau, épuise les substances neutres à l'éther, et acidifie la solution à l'acide acétique: il se forme un précipité d'acide cinchoninique correspondant, qu'on laisse déposer pendant quelques heures, essore, lave à l'eau, sèche sous vide, et recristallise dans l'alcool.

### II. — Préparation des bases.

Les acides cinchoniniques desséchés sous vide sont chauffés dans un ballon sous vide jusqu'à fusion: il se dégage alors des torrents de CO<sub>2</sub> qui entraînent un petit peu de produit. Après cessation du dégagement gazeux, on distille le résidu sous grand vide; on obtient une huile résineuse, épaisse, qui tantôt se solidifie par trituration avec de l'alcool, tantôt résiste à ce traitement. On dissout alors le tout dans l'alcool bouillant en excès, et ajoute une quantité suffisante d'acide picrique. Par refroidissement, il se forme un abondant dépôt de picrate peu soluble qu'on essore, lave à l'alcool, recristallise s'il y a lieu dans ce dernier solvant, et décompose par l'ammoniaque diluée. La base libre est extraite par l'éther, lavée à l'eau alcaline, l'éther est séché, puis évaporé, et le solide obtenu est recristallisé dans l'alcool. Les picrates se préparent en mélangeant une solution alcoolique chaude de la base avec une solution alcoolique saturée d'acide picrique; les chlorures s'obtiennent en faisant passer du gaz chlorhydrique dans une solution étherée de la base, et cristallisation dans l'alcool mélangé d'éther.

## III. — Description des corps nouveaux.

(XXIV)  $C_{11}H_{11}O_2N$ : cristaux incolores, assez solubles dans l'alcool à chaud; fondant vers 298°-300° avec décomposition (de l'alcool absolu).

Trouvé N 4,5%    Calculé N 4,41%

(XXV)  $C_{10}H_{11}N$ : cristallise de l'éther additionné d'éther de pétrole en aiguilles soyeuses incolores, assez solubles dans l'alcool, F. 124°.

Trouvé N 5,7%    Calculé N 5,1%

Le picrate de la base se présente sous forme d'aiguilles jaunes (de l'alcool), F. 243°-245° (avec décomp.).

(XXVI)  $C_{11}H_{11}O_1NBr$ : poudre microcristalline jaune très pâle (de l'alcool) fondant avec décomp. vers 290°-292°.

(XXVII)  $C_{11}H_{11}NBr$ : fines aiguilles presque incolores, très peu solubles dans l'alcool, F. 208° (du benzène).

Trouvé N 3,8%    Calculé N 4%

Le picrate forme de fines aiguilles jaunes très peu solubles dans l'alcool.

(XXVIII)  $C_{11}H_{11}O_2N$ : cristallise de l'alcool en belles aiguilles faiblement jaunâtres, se décomposant au-dessus de 300°.

Trouvé N 4,2%    Calculé N 4,6%

(XXIX)  $C_{11}H_{11}ON$ : se sépare de l'alcool sous forme de petites aiguilles très faiblement crème, F. 129°.

Trouvé N 5,1%    Calculé N 5,3%

Le picrate constitue des aiguilles jaunes peu solubles dans l'alcool, fondant à 197° avec décomposition.

(XXX)  $C_{11}H_{11}O_2NBr$ : poudre microcristalline, couleur blanc rosé, fondant avec décomposition vers 325° (de l'alcool).

(XXXI)  $C_{11}H_{11}ONBr$ : cristallise de l'alcool en aiguilles soyeuses crème, fondant vers 198°-200° avec suintement préalable.

Trouvé N 3,6%    Calculé N 4,1%

Le picrate se présente sous forme d'aiguilles jaunes presque insolubles dans l'alcool, et se décomposant au-dessus de 260° environ.

(XXXII)  $C_{11}H_{11}O_2N$ : poudre microcristalline couleur crème (de l'alcool), se décomposant par chauffage.

(XXXIII)  $C_{11}H_{11}ON$ : belles aiguilles incolores, F. 174° (de l'alcool où elles sont peu solubles).

Trouvé N 4,2%    Calculé N 4,6%

Le picrate constitue des aiguilles soyeuses jaune vif (de l'alcool) se décomposant vers 198° environ.

(XXXIV)  $C_{11}H_{11}O_2N$ : poudre microcristalline crème très peu soluble dans l'alcool, et se décomposant au-dessus de 300°.

(XXXV)  $C_{11}H_{11}N$ : fines aiguilles soyeuses incolores, F. 214° (après plusieurs cristallisations dans l'alcool), très peu solubles dans ce solvant.

Trouvé N 4,4%    Calculé N 5,0%

Le chlorhydrate constitue des aiguilles jaune citron insolubles dans l'eau.

(XXXVI)  $C_{11}H_{11}O_2N$ : poudre microcristalline jaunâtre fondant au-dessus de 300° avec décomposition après cristallisation de l'alcool où le produit est assez soluble.

Trouvé N 4,4%    Calculé N 4,2%

(XXXVII)  $C_{11}H_{11}N$ : huile jaunâtre, très visqueuse, fournissant un picrate cristallisant de l'alcool (où il est peu soluble) en aiguilles jaune vif se décomposant au-dessus de 210°-212° environ; la décomposition de ce picrate par l'ammoniaque diluée donne la base pure, cristallisant de l'éther de pétrole en fines aiguilles incolores, F. 99°, très solubles dans l'éther, le benzène.

(XXXVIII)  $C_{21}H_{22}O_2N$ : poudre microcristalline faiblement jaunâtre (de l'alcool où elle est très peu soluble).

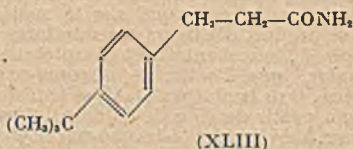
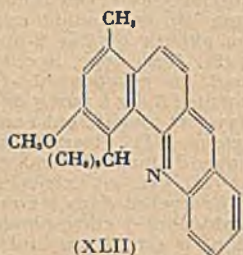
(XXXIX)  $C_{22}H_{23}ON$ : cristallise de l'alcool en aiguilles faiblement jaunâtres, F. 133°.

Trouvé N 4,2%    Calculé N 4,5%

Le picrate constitue une poudre cristalline jaune orangé, F. 221° (avec décomp.).

Le composé (XXXIX), chauffé quelques minutes au bain métallique à 300° avec un excès de litharge, se déshydrogène en 6'-méthyl-3'-isopropyl-4'-méthoxy-3,4-benzacridine (XLII), cristallisant de l'alcool en beaux cristaux jaunâtres, F. 138°, donnant un picrate rouge orangé insoluble dans l'alcool, et fondant instantanément vers 265°-267°.

Trouvé N 4,4%    Calculé N 4,4%



(XL)  $C_{22}H_{23}O_2N$ : aiguilles incolores très solubles dans l'alcool, et fondant déjà vers 170°-175° avec suintement préalable.

Trouvé N 4,1%    Calculé N 4,0%

(XLI)  $C_{22}H_{23}N$ : huile jaune, visqueuse, soluble dans l'alcool, rebelle à tout essai de cristallisation, mais fournissant aisément un picrate cristallisant de l'alcool en belles aiguilles jaunes, fines et soyeuses fondant instantanément vers 190° avec ramollissement préalable.

Au cours de ces recherches, nous avons obtenu l'amide  $\omega$ -paratertiobutyl-phényl-propionique (XLIII): belles aiguilles soyeuses (du benzène), F. 126°.

Trouvé N 6,9%    Calculé pour  $C_{11}H_{13}ON$  N 6,83%

(1) *J. für prakt. Chem.*, [2], 1888, 38, 583; 1897, 56, 293. — (2) *Deutsch. Archiv. Klin. Medizin*, 1908, 93, 331. — (3) Voir par exemple: J. MARTINET, *L'indigo et ses dérivés*, Paris, 1926, 327. — (4) *Liebig's Annalen*, 1910, 377, 70. — (5) *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1922, 55, 3675. — (6) *Liebig's Annalen*, 1927, 451, 1. — (7) *Traité de Chimie organique de GRIGNARD*, t. II, p. 851, Paris, 1936. — (8) *Chem. Centr.*, 1937, 2, 1371. — (9) *Liebig's Annalen*, 1938, 537, 26. — (10) *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1911, 44, 2585.

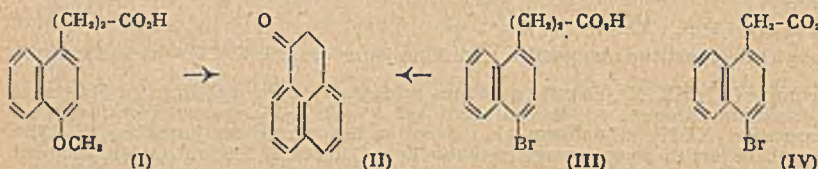
(Laboratoire de Chimie organique de l'École Polytechnique, Paris.)

#### N° 55. — Clivage et migrations des radicaux tertiobutyles au cours des réactions chimiques. IV. — Sur le comportement de certains dérivés du *m*-tertiobutyl-toluène et du *p*-tertiobutyl-phénol vis-à-vis de $Cl_2Al$ ; par BUU-HOI et Paul CAGNIANT (20.9.43).

Les auteurs décrivent dans ce travail quelques-unes des observations qu'ils ont eu l'occasion de faire sur la coupure de radicaux au cours des réactions de cyclisation sous l'action catalytique du chlorure d'aluminium.

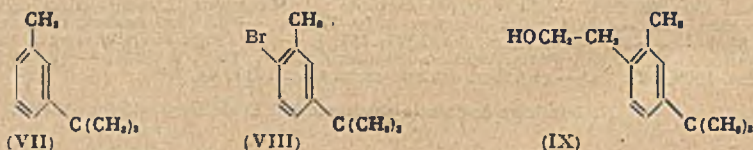
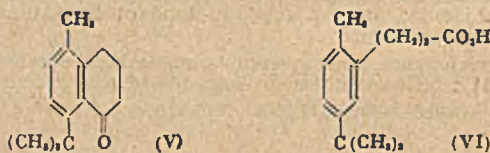
Au cours des recherches antérieures (1), nous avons pu montrer, d'accord avec ce que l'on savait déjà sur l'aptitude du chlorure d'aluminium à isomériser les combinaisons à structure ramifiée, qu'il faut faire preuve de la plus grande prudence lorsque l'on désire attribuer une formule de constitution à un composé dans la préparation duquel entre  $Cl_2Al$  comme catalyseur de réaction. Jusqu'ici, nous nous sommes occupés surtout des isomérisations, c'est-à-dire des remaniements que  $Cl_2Al$  effectue sur les molécules soumises à son action: par exemple, transformation du 1,3,4-tertiobutyl-*m*-xylène en l'isomère-1,3,5. Cet effet isomérisant, comme nous l'avons vu, n'est pas particulier à  $Cl_2Al$ ; il existe également chez les

chlorures métalliques en général (Cl, Fe, Cl, Sn, Cl, Ti, etc.) et chez les acides minéraux forts (SO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, ClH, etc.). Mais il existe des cas où ces réactifs, et en particulier le chlorure d'aluminium, agissent sur les molécules portant un ou plusieurs radicaux substituants de manière à enlever simplement ce ou ces substituants. De pareils

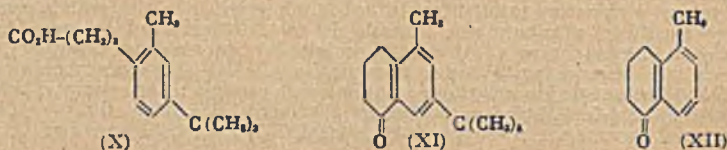


phénomènes de *clivage* ont déjà été signalés à plusieurs reprises dans la littérature chimique, surtout en ce qui concerne les groupes méthoxy et les halogènes (Br ou Cl). C'est ainsi par exemple que S. Ruhemann (2), en voulant cycliser l'acide  $\beta$ -(4-méthoxy-naphtyl-1)-propionique (I) n'a pu aboutir qu'à la 9-phthalone (II), comme l'ont montré F. Mayer et Sieglitz (3). Ainsi donc, le chlorure d'aluminium a provoqué sur la molécule (I) le départ du groupement -OCH<sub>3</sub> (ceci se produit d'ailleurs avec de forts mauvais rendements : 3 mg à partir de 16 g d'acide (I), le restant étant complètement résinifié). Mayer et Sieglitz ont constaté en outre, que l'acide  $\beta$ -(4-bromo-naphtyl-1)-propionique (III), transformé en chlorure, puis traité par Cl<sub>2</sub>Al, se transforme également avec de mauvais rendements (0,9 g à partir de 15 g de chlorure d'acide) en la cétone (II). Ceci est extrêmement curieux, car l'acide (4-bromo-naphtyl-1)-acétique (IV) se cyclise dans les mêmes conditions, sans perte de brome, en la 5-bromo-acénaphténone-1 correspondante. Ces divergences curieuses sont encore inexplicables, et ne le seront pas tant qu'il n'existera pas d'études systématiques effectuées sur des cas analogues de clivage de radicaux au cours des réactions de cyclisation. C'est une pareille recherche que nous relaterons dans le présent mémoire.

Il y a déjà quelque temps (4), nous avons signalé à différentes reprises les propriétés odorantes spéciales des tertio-butyl- $\alpha$ -tétralones et tertio-butyl- $\alpha$ -benzo-subéronés. A cette occasion, nous avons en particulier décrit la synthèse de la 8-tertio-butyl-5-méthyl- $\alpha$ -tétralone (V), que nous avons obtenue sans aucune



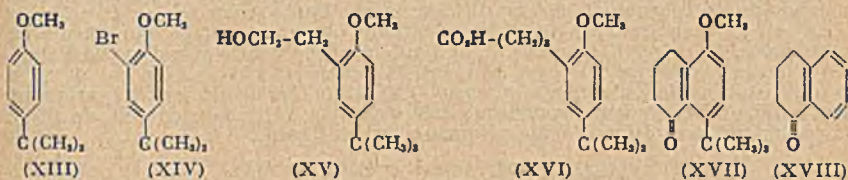
difficulté en cyclisant l'acide 5-tertio-butyl-2-méthyl- $\gamma$ -phénylbutyrique correspondant (VI) (après transformation en chlorure d'acide) au moyen du chlorure d'Al en milieu benzénique. Nous avons voulu préparer l'isomère (XI) de (V), c'est-à-dire la 5-méthyl-7-tertio-butyl- $\alpha$ -tétralone, afin d'étudier son odeur. Dans ce but, nous nous sommes adressés au méta-tertio-butyl-toluène (VII), qui est transformé en dérivé bromé (VIII) par action du brome. L'organo-magnésien correspondant est combiné à l'oxyde d'éthylène, ce qui donne naissance à l'alcool 2-méthyl-4-tertio-butyl-phényléthyl (IX). L'éther bromhydrique de celui-ci est converti par synthèse malonique en acide 2-méthyl-4-tertio-butyl- $\gamma$ -phénylbutyrique (X). En essayant de cycliser le chlorure de cet acide au moyen de chlorure d'Al, nous avons constaté avec surprise que la cétone obtenue ainsi est non pas le





corps (XI) attendu, mais un homologue inférieur ayant le radical tertibutyle en moins : il s'agit de la 5-méthyl- $\alpha$ -tétralone (XII), identique par ses propriétés au composé de même formule préparé il y a quelques années par L. Ruzicka et K. Hofmann (5) par une toute autre méthode. Ainsi donc, alors que le chlorure de l'acide (VI) se cyclise sous l'action de  $\text{Cl}_2\text{Al}$  de façon normale, son isomère, le chlorure de l'acide (X) ne peut être cyclisé sans perdre en même temps son radical tertibutyle. Comme l'on opère en solution benzénique le radical tertibutyle est « accepté » par le benzène, ce qui donne ainsi naissance à du tertibutyl-benzène comme produit secondaire de la réaction. Le remplacement du benzène par d'autres solvants (éther de pétrole) ne donne pas de meilleurs résultats. D'où vient cette différence surprenante entre les composés (VI) et (X)? C'est ce que nous ne pouvons encore expliquer de façon satisfaisante.

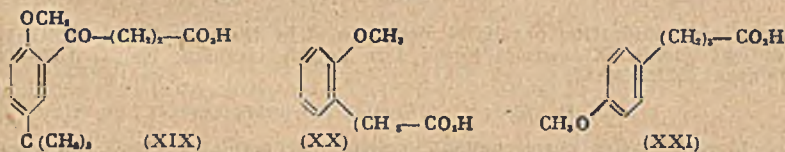
Nous avons alors étudié la cyclisation du chlorure de l'acide-2-méthoxy-5-tertibutyl- $\gamma$ -phénylbutyrique (XVI) : comme la disposition du radical tertibutyle



dans ce corps est la même que chez le composé (VI), nous espérons pouvoir aboutir à la cétone (XVII). Pour préparer l'acide (XVI), nous avons employé deux méthodes différentes :

1<sup>o</sup> Action de l'oxyde d'éthyle sur l'organo-magnésien du 1-méthoxy-2-bromo-4-tertibutylbenzène (XIV) (ce dernier corps s'obtient soit en méthylant le 4-tertibutyl-6-bromo-phénol obtenu en bromant le sel de sodium du *p*-tertibutyl-phénol, soit en bromant l'éther méthylique du *p*-tertibutyl-phénol directement par le brome), et synthèse malonique au moyen de l'éther bromhydrique de l'alcool 2-méthoxy-5-tertibutyl-phényléthylique (XV);

2<sup>o</sup> Condensation de l'anhydride succinique avec l'éther méthylique du *p*-tertibutyl-phénol en l'acide  $\omega$  (2-méthoxy-5-tertibutyl-benzoyl)-propionique (XIX), puis réduction de cet acide cétonique en (XVI) par la méthode de Clemmensen. Les deux méthodes conduisent à un seul et même acide (XVI), ce qui en confirme indirectement la constitution. A notre grande surprise, l'action du chlorure d'Al



sur le chlorure de l'acide (XVI) conduit à l' $\alpha$ -tétralone (XVIII), avec clivage non seulement du radical tertibutyle, mais aussi du radical méthoxyle. Ainsi donc, le groupement  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$  qui est stable chez le composé (VI) est devenu instable lorsque l'on remplace le  $-\text{CH}_3$  en para par  $-\text{OCH}_3$ . Quant à l'élimination du radical méthoxyle, elle nous rappelle le cas de l'acide 2-méthoxy- $\gamma$ -phénylbutyrique (XX), qu'il n'est pas possible non plus de cycliser (6) par le chlorure d'Al, alors que l'isomère para (XXI) se laisse cycliser dans les mêmes conditions avec la plus grande facilité.

En conclusion, il faut noter que les phénomènes de clivage des radicaux semblent être très capricieux, et dépendent d'un grand nombre de facteurs : nature du radical, position, degré de ramification de ce radical, existence d'un autre substituant dans la molécule, position de cet autre substituant, sa nature, etc. Nous poursuivons ce genre de recherches afin d'essayer d'apporter quelque lumière à ce problème de la mobilisation des radicaux; mais d'ores et déjà, il convient d'envisager une molécule aromatique du type A-B (A étant un noyau aromatique et B un substituant) en présence de chlorures métalliques ou d'autres agents polarisants (acides forts par exemple) non comme étant un tout, mais plutôt comme une juxtaposition de deux radicaux A et B, porteurs de charges électriques de signes contraires. Les faits expérimentaux nous obligent ainsi à adopter pour les systèmes rencontrés en chimie organique, des schémas qui servaient surtout jusqu'ici en chimie minérale.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE.

*2-bromo-5-tertiobutyl-toluène (VIII).*

Se prépare par action du brome sur le méta-tertiobutyl-toluène en présence de fer, comme pour le para-tertiobutyl-toluène [voir (4)]. Ce dérivé bromé présente une odeur de menthe très nette;  $E_b = 115^\circ$ ,  $E_{b_1} = 122^\circ$ .

*Alcool 2-méthyl-4-tertiobutyl-phényléthylque (IX).*

Le magnésien de (VIII) est préparé à partir de 115 g de dérivé bromé, 12 g de magnésium en tournures, 300 cm<sup>3</sup> d'éther; la réaction s'amorce grâce à l'addition d'un peu de bromure d'éthyle, et on la termine par un chauffage d'une heure au bain-marie. On refroidit ensuite à 0°, et ajoute goutte à goutte 30 g d'oxyde d'éthylène, laisse le mélange au repos pendant 24 heures, et chasse l'éther à 60°. On traite ensuite comme d'ordinaire. L'alcool (IX) est un liquide incolore, très visqueux  $E_b = 155^\circ$ - $158^\circ$ , d'odeur aromatique très agréable. Le rendement est de 60 g; la phényluréthane est une huile visqueuse incristallisable.

$C_{13}H_{18}O$  (192): trouvé C 81,12 H 10,71  
calculé 81,35 10,41

L'éther bromhydrique de cet alcool s'obtient en faisant agir PBr, en milieu chloroformique, comme d'ordinaire. A partir de 42 g d'alcool, on obtient ainsi 40 g de bromure: liquide légèrement ambré,  $E_b = 143^\circ$ - $147^\circ$ .

$C_{13}H_{17}Br$  (255): trouvé C 60,08 H 7,51  
calculé 61,17 7,45

*Acide 2-méthyl-4-tertiobutyl- $\gamma$ -phénylbutyrique (X).*

La synthèse malonique s'opère avec 30 g de bromure de l'alcool précédent, et 22 g de malonate d'éthyle sodé par 2,7 g de sodium dans 40 g d'alcool absolu. La réaction s'achève par un chauffage au reflux pendant 5 heures. L'éther malonique substitué ainsi obtenu est un liquide visqueux,  $E_{b_1} = 207^\circ$ - $208^\circ$ .

$C_{20}H_{28}O_4$  (334): trouvé C 71,60 H 9,17  
calculé 71,85 9,0

Après la saponification par KOH alcoolique et la décarboxylation habituelles, on obtient l'acide (X) sous la forme d'un liquide visqueux  $E_{b_1} = 197^\circ$ - $200^\circ$ , cristallisant difficilement.

$C_{18}H_{22}O_4$  (234): P. M. trouvé: 239 (acidimétrie).

Le chlorure d'acide correspondant, préparé par action de SOCl<sub>2</sub> sur l'acide en solution chloroformique, est un liquide jaunâtre,  $E_b = 167^\circ$ - $168^\circ$  environ.

$C_{18}H_{21}OCl$  (252,5): P. M. trouvé: 256 (acidimétrie).

Ce chlorure d'acide, traité à froid par l'ammoniaque en solution aqueuse concentrée, donne naissance à une amide cristallisant de l'alcool dilué sous forme d'aiguilles trapues, très solubles dans l'alcool pur,  $F = 80^\circ$ .

$C_{18}H_{21}ON$  (233): trouvé: N 6,22 calculé: N 6,00

*5-Méthyl- $\alpha$ -tétralone (XII).*

Le chlorure d'acide précédemment décrit est dissous dans le benzène, et on ajoute à cette solution refroidie du chlorure d'Al finement pulvérisé. Après le traitement habituel, on obtient avec de bons rendements un liquide,  $E_{b_1} = 147^\circ$ - $157^\circ$  environ, qui cristallise aussitôt. Après recristallisation dans l'alcool dilué, on obtient de gros cristaux prismatiques,  $F = 50^\circ$  (Ruzicka et Hofmann indiquent  $F = 49^\circ$ - $50^\circ$  et  $E_{b_1} = 143^\circ$ - $145^\circ$ ).

$C_{11}H_{12}O$  (160): trouvé C 82,41 H 7,77  
calculé 82,50 7,50

Ces propriétés identifient le corps obtenu à la 5-méthyl- $\alpha$ -tétralone de Ruzicka et Hofmann. La semicarbazone cristallise de l'alcool où elle est peu soluble sous forme d'une poudre fine incolore, fondant avec décomposition à 233°-235° avec suintement préalable.

$C_{12}H_{18}ON_3$  (205): trouvé N 20,42 calculé N 20,5

*1-Méthoxy-2-bromo-4-tertiobutyl-benzène (XIV).*

Ce corps n'a pas encore été décrit dans la littérature : on ne connaissait que le phénol correspondant, obtenu par Dains et Rothrock (7) en faisant agir le brome sur le sel de sodium du *p*-tertiobutyl-phénol en milieu sulfocarbonique. Nous l'avons préparé de la manière suivante, en nous inspirant de la technique employée par Marston T. Bogert et E.-H. Hamann (8) pour bromer l'éther méthylique du paracrésol : on mélange un égal volume de l'éther méthylique du *p*-tertiobutyl-phénol et de chloroforme anhydre (soit 50 g d'éther méthylique et 50 cm<sup>3</sup> de CHCl<sub>3</sub>, environ), et on ajoute une pincée de fer en poudre. On ajoute goutte à goutte 50 g de brome tout en maintenant la température à 25°-30° au début de la réaction, laquelle met quelque temps à s'amorcer, mais se poursuit ensuite régulièrement. On abandonne ensuite le mélange à lui-même pendant une nuit à la température ordinaire, verse dans l'eau, lave la couche organique à la soude diluée à 5 0/0, puis à l'eau plusieurs fois, sèche, chasse le solvant, et distille. Pour 120 g d'éther méthylique, on obtient 180 g de dérivé bromé, liquide faiblement ambré  $E_b_{10} = 146^\circ$ -148°, à odeur de menthe poivrée.

$C_{11}H_{16}OBr$  (243): trouvé Br 33,1 calculé Br 32,9

*Alcool 2-méthoxy-5-tertiobutyl-phényléthylique (XV).*

On fait un organo-magnésien avec 120 g de (XIV), et 12 g de Mg dans 500 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre, la réaction étant déclenchée grâce à l'addition d'un peu de bromure d'éthyle. On termine par 30 minutes de chauffage au bain-marie. On refroidit par un mélange réfrigérant et ajoute 30 g d'oxyde d'éthylène dissous dans 30 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre (violente réaction). On laisse reposer 36 heures, chasse l'éther au bain-marie à 60°-70° (mousse abondante), décompose par la glace chlorhydrique, reprend à l'éther, lave à l'eau, sèche, chasse le solvant et distille. Liquide très visqueux, d'odeur agréable,  $E_b_2 = 165^\circ$ -170°, ou  $E_b_3 = 133^\circ$ -135°; rendement: 50 g.

$C_{13}H_{20}O_2$  (208): calculé C 75,00 H 9,61  
trouvé 74,80 9,88

La phényluréthane, obtenue en laissant plusieurs jours en contact des poids égaux d'isocyanate de phényle et de l'alcool (XV), cristallise de l'alcool en aiguilles soyeuses,  $F = 77^\circ$ .

$C_{20}H_{18}O_2N$  (327): trouvé N 4,30 calculé N 4,29

L'éther bromhydrique de l'alcool précédent se fait en traitant une solution de 50 g de (XV) dans 200 g de chloroforme par 35 g de PBr<sub>3</sub> dissous dans 80 cm<sup>3</sup> de chloroforme (à 0°). On laisse une nuit à température ordinaire, chauffe une heure à 60°, verse sur de la glace, lave la couche organique à l'eau, puis 3 fois au carbonate de sodium aqueux à 5 0/0, ensuite à la soude diluée à 3 0/0, de nouveau à l'eau, sèche, chasse le solvant et distille.

On obtient 30 g d'un liquide presque incolore, assez visqueux,  $E_b_{10} = 155^\circ$ -160°.

$C_{11}H_{16}OBr$  (271): trouvé Br 30,1 calculé Br 29,5

*Acide 2-méthoxy-5-tertiobutyl- $\gamma$ -phénylbutyrique (XVI).*

La synthèse malonique s'opère à partir de 2,6 g de Na, 40 g d'alcool, 22 g de malonate d'éthyle, et 30 g du bromure ci-dessus. On chauffe 4 heures au bain-marie. Le malonate d'éthyle substitué est un liquide visqueux (25 g)  $E_b_{10} = 215^\circ$ -217°. Le rendement est de 25 g.

$C_{20}H_{28}O_4$  (350): trouvé C 68,26 H 8,70  
calculé 68,57 8,57

La saponification alcaline (KOH alcoolique) fournit l'acide malonique correspondant, cristallisant du benzène sous forme d'une poudre microcristalline d'un blanc éblouissant,  $F = 126^\circ$  et perdant  $\text{CO}_2$  vers  $155^\circ\text{-}160^\circ$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$  (294): trouvé C 65,11 H 7,56  
calculé 65,37 7,48

Après décarboxylation, on obtient l'acide (XVI) sous forme d'un liquide visqueux  $E_{b,11} = 199^\circ\text{-}200^\circ$  (rendement: 17 g). Après solidification à la glacière et recristallisation dans l'éther de pétrole, on a des aiguilles prismatiques,  $F = 56^\circ$ , très solubles dans l'éther, le benzène.

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4$  (250): trouvé C 71,87 H 8,88  
calculé 72,00 8,80

*Acide  $\omega$  (2-méthoxy-5-tertiobutyl-benzoyl)-propionique (XIX).*

La condensation de l'anhydride succinique avec l'éther méthylique du *p*-tertiobutyl-phénol s'opère comme d'ordinaire, à froid, au sein du nitrobenzène et au moyen de  $\text{Cl}_2\text{Al}$ . Le rendement est très bon, et l'on obtient l'acide (XIX) sous forme d'aiguilles incolores (du benzène)  $F = 134^\circ\text{-}135^\circ$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_4$  (264): trouvé C 68,28 H 7,51  
calculé 68,18 7,57

La réduction de (XIX) en (XVI) s'opère comme d'habitude selon la méthode de Clemmensen modifiée par Martin (en présence de toluène). Elle est assez lente et dure plusieurs jours. Après distillation, on retombe sur un produit identique à celui obtenu par synthèse malonique, ce qui confirme la constitution de l'acide (XIX). L'amide de l'acide (XVI) cristallise du benzène sous la forme de magnifiques feuillets brillants,  $F = 94^\circ$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}$  (249): trouvé N 5,70 calculé N 5,60

*Essais de cyclisation de (XVI).*

15 g de (XVI) sont chauffés avec 100 cm de chloroforme et 10 g de  $\text{SOCl}_2$ , pendant 3 heures au bain-marie; on évapore sous vide, ajoute 100 cm<sup>3</sup> d'éther de pétrole ( $E_b = 60^\circ\text{-}70^\circ$ ) puis 10 g de  $\text{Cl}_2\text{Al}$  tout en refroidissant énergiquement dans un mélange réfrigérant. Après une nuit de repos à la température ordinaire, on décompose le mélange réactionnel comme d'habitude. On obtient à la distillation 3 g seulement d'une huile passant entre  $180^\circ$  et  $200^\circ$  sous 10 mm et qui ne cristallise pas. L'action de l'alcool sous forme de fins cristaux incolores,  $F = 223^\circ\text{-}226^\circ$ .

La teneur en azote et le point de fusion de ce corps l'identifient à la semicarbazone de l' $\alpha$ -tétralone (pas de dépression du point de fusion par mélange).

Un essai de cyclisation au sein du benzène a donné les mêmes résultats. Nous poursuivons ces recherches dans le sens de la découverte d'une méthode qui nous permette de cycliser de pareils acides  $\gamma$ -arylbutyriques méthoxylés ou tertibutylés. Les résultats de ces recherches seront rapportés incessamment.

(1) BUU-HOI et P. CAGNIANT, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1942, 9, 889; 1943, 10, 151. — (2) Cité par F. MAYER et SIEGLITZ, *Ber.*, 1922, 55, 1838. — (3) *Loc. cit.* — (4) BUU-HOI et P. CAGNIANT, *C. R.*, 1942, 214, 115. — (5) *Helv. chim. Acta*, 1937, 20, 1155. — (6) Observations personnelles. — (7) *J. amer. chem. Soc.*, 1895, 17, 113. — (8) *Chem. Centralbl.*, 1930, 2, 387.

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

**N° 56. — Dosage du glucose par acétylation pyridinique; par A. LEMAN (22.6.43).**

Les 5 hydroxyles libres de la forme oxydique du glucose s'acétylent assez facilement dans l'acétylation pyridinique. On peut par suite doser le glucose en opérant à  $100^\circ$  avec des mélanges assez riches en anhydride acétique. Mais étant donné la grande facilité d'hydrolyse des groupes acétylés ainsi fixés, il faut éviter cette hydrolyse en ne laissant pas réagir à chaud la solution aqueuse d'acide acétique et de pyridine résultant de l'addition d'eau à la fin de l'opération. Moyennant cette précaution le dosage fournit des résultats très satisfaisants, avec la précision habituelle de l'analyse volumétrique mettant en œuvre d'une part une solution très concentrée d'acide, et d'autre part, un important volume de liqueur normale alcaline.

Nous avons indiqué précédemment (1) notre intention de rechercher une méthode de dosage des sucres basée sur le dosage des hydroxyles libres dans la molécule et nous avons commencé cette recherche par l'étude de l'acétylation pyridinique,

L'application de la technique Delaby-Sabetay (2), à partir d'un mélange acétylant à 33 0/0 d'anhydride acétique, nous avait conduit aux résultats suivants :

- le glucose et le galactose s'acétylent jusqu'à une limite d'environ 90 0/0;
- le saccharose s'acétyle complètement en 30 minutes et le lactose en 3 heures;
- l'amidon et la cellulose ne s'acétylent pas du tout.

M. J. Rabaté (3) avait déjà abordé la question et déterminé ainsi la teneur en hydroxydes d'un certain nombre de glucides. Dans des essais plus approximatifs il avait opéré dans des tubes à essai fermés par des bouchons de liège ou de caoutchouc sur environ 0,15 g de glucide et avec 2 cm<sup>3</sup> seulement de mélange acétylant. Il arrive à la conclusion que les résultats sont satisfaisants à 3 0/0 près, sauf pour certains produits à fonction aldéhydrique ou cétonique; mauvais pour le saccharose (80 0/0) ils sont excellents pour le glucose (98 0/0) et le galactose (100 0/0). Il est vrai que, contrairement à la technique courante, il décomposait l'excès d'anhydride acétique à froid et plongeait même le tube dans l'eau glacée.

En vue de préciser ces résultats nous avons repris le problème de l'acétylation pyridinique du glucose. — A 0° elle a fait l'objet d'études systématiques de Behrend (4) en vue de déterminer les deux formes  $\alpha$  et  $\beta$  du glucose ainsi que les deux pentacétates correspondants : à partir du glucose ordinaire il obtient un mélange des deux pentacétates -1.2.3.4.6 du *d*-glucopyranose, l' $\alpha$ ,  $F = 111^\circ$  (en réalité, 113-114°,5) (5) et le  $\beta$ ,  $F = 131^\circ$  (en réalité, 134°-135°,5), un peu moins soluble dans l'alcool que le premier. Il obtient au maximum un rendement de 90 0/0. Behrend n'admet pas une troisième forme de pentacétate,  $F = 86^\circ$ , décrite par Tanret, mais on a signalé plus récemment (5) trois autres dérivés pentacétylés : deux -1.2.3.4.5 ( $F = 105^\circ$  et  $120^\circ$ ) et le -2.3.4.5.6 où le -CHO est libre ( $F = 116^\circ$ -118°).

Nous avons pu préciser (6) les conditions du dosage du glucose par acétylation pyridinique, la condition essentielle étant la décomposition de l'excès d'anhydride acétique par addition de 25 cm<sup>3</sup> d'eau froide; des essais systématiques nous ont montré en effet qu'en présence de pyridine le dosage de l'anhydride acétique peut s'effectuer rapidement par HONa N/1, avec virage net de la phénolphthaléine, sans avoir besoin d'hydrolyser au préalable à l'ébullition.

#### I. — Acétylation d'après la technique classique avec hydrolyse finale à 100° (Tableau I.)

Nous avons opéré avec des mélanges formés d'un volume d'anhydride acétique R. P. pour deux volumes (mélange à 33 0/0 d'anhydride) ou un volume (mélange à 50 0/0) de pyridine distillée, puis conservée sur OHK solide. Le mélange acétylant qui a servi aux essais 3 et 4 a été effectué à 24°,2 avec 50 cm<sup>3</sup> d'anhydride acétique, soit 53,50 g et 100 cm<sup>3</sup> de pyridine, soit 97,50 g. La température s'est élevée à 25°,3. Ce mélange à 33 0/0 contient donc 2,35 mol. de pyridine pour 1 mol. d'anhydride acétique. — Le mélange acétylant à 50 0/0 a été effectué, à 20°,5, avec 100 cm<sup>3</sup> d'anhydride acétique, soit 108,10 g et 100 cm<sup>3</sup> de pyridine, soit 98,90 g. La température s'est élevée à 21°,3. Ce mélange contient 1,18 mol. de pyridine pour 1 mol. d'anhydride.

1. *Marche générale des essais.* — Afin d'obtenir  $(N - n) = 10$  cm<sup>3</sup> dans le cas d'acétylation complète, nous introduisons dans un ballon à saponification environ 1/500 mol., soit 0,36 g, de glucose anhydre pur et sec ( $F. 146^\circ$ ) dosant 100,6 0/0 à la méthode de Bertrand, et nous versons à la pipette à un trait 5 cm<sup>3</sup> de mélange acétylant, soit un excès d'anhydride de 75 0/0 (mélange à 33 0/0) ou de 160 0/0 (mélange à 50 0/0). On ne constate pas d'échauffement.

A froid le glucose ne se dissout d'abord pratiquement pas, puis il disparaît peu à peu. — A 100° (ballon plongeant dans le bain-marie bouillant) il y a dissolution assez rapide, en 6 à 10 minutes, pourvu qu'on ait soin d'agiter de temps en temps. Il faut ici encore faire remarquer l'importance d'une agitation fréquemment répétée dans le cas de dérivés qui ne sont pas très solubles par eux-mêmes dans les mélanges acétylants; dans le cas du glucose, en l'absence de toute agitation, il reste du solide non dissous après 30 minutes, il ne disparaît entièrement qu'après 1 heure.

Après le temps convenable, par le sommet du tube réfrigérant, nous introduisons dans la solution incolore ou légèrement jaunâtre l'eau nécessaire pour l'hydrolyse de l'excès d'anhydride (eau froide dans les essais 1 à 7, eau chaude dans les essais 8 à 13) : soit 50 cm<sup>3</sup> d'après la technique Delaby-Sabetay, soit 25 cm<sup>3</sup> afin de pouvoir effectuer le dosage dans le ballon lui-même sans être obligé de transvaser à cause du volume de la solution. — On maintient 15 minutes à 100°; la solution jaunit plus ou moins fortement.

Après refroidissement on observe la formation de dépôts le plus souvent huileux et collant sur les parois, parfois cristallisés, parfois les deux en même temps (essai 9). Les liqueurs sont limpides mais colorées plus ou moins fortement : jaunes dans les essais avec mélange à 33 0/0, jaune brun clair dans les essais avec mélange à 50 0/0.

Quand on dose ensuite l'acide acétique par HONa N/1 en présence de quelques

gouttes de phénolphtaléine à 2 0/0 les virages sont en général nets, malgré la coloration jaune qui masque légèrement celle de la phtaléine; dans l'essai 8, le virage a été un peu plus délicat à observer. — Nous avons d'ailleurs vérifié fréquemment en continuant le dosage jusqu'à la touche rose persistant sur papier à la phénolphtaléine. Pendant ce dosage les dérivés huileux durcissent, puis se détachent peu à peu des parois, et finalement forment un solide généralement bien cristallisé. — Contrairement à ce qui se passe dans l'acétylation des phénols et des naphthols la coloration rosée due à la phtaléine disparaît assez rapidement, en 10 à 20 minutes, ce qui s'explique par la saponification rapide du glucose acétylé par les solutions alcalines diluées et à froid: nous avons pu en effet saponifier, par addition progressive de  $\text{OHNa}$ , une grande partie des groupements acétylés.

Nous *filtrons* alors le dérivé acétylé et le lavons soit à l'eau tiède (env. 55°) dans les essais 3 et 4, soit à l'eau froide dans les autres essais. Dans le filtrat nous *dosons par retour* après ébullition de 5 à 10 cm<sup>3</sup> de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  N/1. Nous avons constaté que ce dosage par retour ne peut servir au *calcul* du taux d'acétylation car les chiffres obtenus sont supérieurs à ceux de l'essai à blanc de quantités importantes et variant de 0,40 à 1,00 cm<sup>3</sup>, correspondant à une diminution du taux de 4 à 10 0/0.

TABLEAU I. — Acétylation pyridinique du glucose, avec hydrolyse finale à 100°, 15 minutes.

N° de l'essai	Conditions	eau (cm <sup>3</sup> )	poids (g)	N-n (cm <sup>3</sup> )	Taux d'acétylation	Produits obtenus	
						Poids	F
<i>Mélange acétylant à 33 0/0 d'anhydride.</i>							
1	100°, 30 min.	50	0,3606	8,41	84,0	—	—
2	100°, 60 —	50	0,3594	9,17	91,9	—	—
3	100°, 60 —	25	0,3625	8,71	86,7	0,10	91°
4	100°, 60 —	25	0,3600	9,13	91,5	0,25	113°
5	100°, 120 —	50	0,3597	8,86	88,8	—	—
6	100°, 180 —	50	0,3681	9,31	91,1	—	—
7	25°, 30 —	50	0,3630	3,72	36,9	—	—
<i>Mélange acétylant à 50 0/0 d'anhydride.</i>							
8	100°, 10 min.	25	0,3652	9,33	91,9	0,30	109°
9	100°, 20 —	25	0,3700	9,50	92,5	0,35	102°
10	100°, 30 —	25	0,3703	9,63	93,7	0,30	108°
11	100°, 30 —	25	0,3630	9,42	93,5	0,35	115°
12	100°, 45 —	25	0,3621	9,42	93,7	0,25	108°
13	100°, 60 —	25	0,3637	9,75	96,5	0,15	118°

2. *Résultats.* — Les taux d'acétylation ont été calculés d'après la formule: 
$$l = \frac{(N-n) \cdot 180,16}{10 \times 5 \times p} = \frac{3,603 (N-n)}{p}$$
 où N et n représentent le nombre de cm<sup>3</sup> de  $\text{OHNa}$  N/1 versés soit dans un essai à blanc, soit dans l'essai d'un poids p de glucose.

Dans tous les cas l'acétylation semble incomplète.

a) Avec le mélange à 33 0/0 d'anhydride elle atteint un maximum de 91-92 0/0; mais on ne peut tirer de conclusion sur l'influence de la durée de chauffage de l'essai: un chauffage de 60 minutes conduit à deux taux très voisins de 91,9 et 91,5, mais aussi à un taux de 86,7 (essais 2, 3 et 4); un chauffage de 120 minutes conduit au taux de 88,8 (essai 5), mais un chauffage de 180 minutes au taux de 91,1 (essai 6). — Ces résultats, très décevants à première vue, s'expliquent facilement si, comme nous le démontrons plus loin, le glucose, d'abord pentacétylé à 100 0/0, perd ensuite une partie de ses groupes acétylés dans l'action de l'eau à 100°: les taux obtenus dépendent surtout de la rapidité de cette hydrolyse. Des essais ultérieurs nous ont permis de constater que cette hydrolyse croît régulièrement avec le temps; une durée de chauffage variant d'une ou deux minutes, ou le refroidissement plus ou moins rapide, suffisent à expliquer les écarts signalés;

b) Avec le mélange à 50 0/0 d'anhydride nous pouvons faire les mêmes remarques; de plus, l'hydrolyse dans ce milieu contenant plus d'acide acétique et moins de pyridine conduisant à des taux un peu plus élevés, généralement 93 à 94 0/0, c'est une indication de ce que la pyridine serait l'agent principal de cette hydrolyse.

Les dérivés acétylés, filtrés et lavés avant le dosage par retour, sont blancs. — Leur poids est assez faible vis-à-vis du rendement théorique: un taux de 100 0/0 en pentacétate correspond à 0,78 g (1/500 mol). Mais il faut tenir compte d'une part de la solubilité des pentacétates: dans l'eau à 18° (7) pour l' $\alpha$ , 1/655,5; pour le  $\beta$ , 1/1175; comme d'autre part les taux sont inférieurs à 100 0/0 il peut y avoir aussi des tétracétates... également solubles. Quant aux points de fusion, ils sont extrêmement variables, comme l'avaient constaté Behrend et Roth (8) et indiquent des mélanges complexes d' $\alpha$  et de  $\beta$  pentacétate, et peut-être encore de tétracétates dont les points de fusion s'ôtagent entre 107° et 138°.

II. — *Acétylation pyridinique avec hydrolyse à froid* (Tableaux II et III).

1. *Description des essais.* — Pour l'acétylation elle-même nous avons opéré comme précédemment, soit avec le mélange à 33 0/0, soit avec le mélange à 50 0/0 d'anhydride. Nous avons fait varier la température; en plus des séries à 100°, nous en avons effectué d'autres à 75°, à 50°, et à température ordinaire.

TABLEAU II. — *Acétylation pyridinique du glucose, avec hydrolyse finale par 25 cm<sup>3</sup> d'eau froide.*

N° de l'essai	Conditions	Poids (g)	N-n (cm <sup>3</sup> )	Taux d'acétylation	Produits obtenus	
					Poids	F
<i>Mélange acétylant à 33 0/0 d'anhydride.</i>						
1	100°, 15 min.	0,3606	9,60	96,0	0,45	107°
2	100°, 30 —	0,3628	9,59	95,3	0,35	125°
3	100°, 45 —	0,3640	9,86	97,7	0,35	123°
4	100°, 90 —	0,3621	10,11	100,7	0,40	120°
5	100°, 120 —	0,3656	10,06	99,5	0,30	113°
6	75°, 10 —	0,3605	8,76	87,6	0,50	111°
7	75°, 45 —	0,3617	9,36	93,3	0,60	101°
8	75°, 90 —	0,3624	9,68	96,3	0,55	119°
9	75°, 150 —	0,3625	9,72	96,7	0,65	121°
10	50°, 15 —	0,3621	7,34	73,1	0,15	118°
11	50°, 30 —	0,3600	8,76	87,8	0,60	102°
12	50°, 60 —	0,3641	9,48	93,9	0,60	114°
13	50°, 150 —	0,3692	9,87	96,4	0,50	107°
14	22°, 60 —	0,3666	7,91	77,8	0,10	99°
15	22°, 120 —	0,3622	9,19	91,5	0,20	95°
<i>Mélange acétylant à 50 0/0 d'anhydride.</i>						
16	100°, 0 min.	0,3698	0,27	2,6	—	—
17	100°, 5 —	0,3670	9,49	93,1	0,30	109°
18	100°, 10 —	0,3647	10,13	100,2	0,55	111°
19	100°, 20 —	0,3685	10,17	99,5	0,60	109°
20	100°, 30 —	0,3609	10,03	100,2	0,60	116°
21	100°, 45 —	0,3632	10,14	99,3	0,50	113°
22	100°, 60 —	0,3650	10,11	99,9	0,55	114°
23	100°, 90 —	0,3638	10,34	102,5	0,55	113°
24	100°, 110 —	0,3685	10,34	101,1	0,45	113°
25	15°, 24 h.	0,3655	10,01	98,7	0,50	95°
26	25°, 0 min.	0,3660	0,29	2,85	—	—

A froid le glucose se dissout peu à peu : à 22° et avec mélange à 33 0/0, il est presque entièrement dissous en 90 minutes (essai 15); mais à 15° et avec mélange à 50 0/0 il reste encore le 1/5 après 6 heures, et après 24 heures il est complètement dissous (essai 25). — A 50° il se dissout en 20 à 30 minutes; à 75°, en 15 à 25 minutes.

Après le temps convenable nous sortons le ballon du bain-marie et nous ajoutons 25 cm<sup>3</sup> d'eau froide afin d'arrêter l'action de l'anhydride acétique : les essais 16 et 26 démontrent en effet qu'en présence d'eau l'acétylation du glucose est pratiquement nulle à froid ou à chaud. Ces essais ont été effectués en dissolvant le glucose dans 25 cm<sup>3</sup> d'eau, puis en versant dans cette solution les 5 cm<sup>3</sup> de mélange acétylant. Dans l'essai 16 on porte 15 minutes à 100°; dans l'essai 26 on laisse 6 heures en contact à froid avant le dosage.

On constate la formation d'une émulsion et, peu à peu, la séparation d'un *filtrat* pratiquement incolore, au contraire de ce qui se passait avec la technique classique, et d'une *huile* qui devient pâteuse puis se solidifie.

Dans le dosage de l'acide acétique on observe des virages très nets, mais ici encore la coloration rosée de la phthaléine disparaît rapidement, en 10 à 30 minutes. Nous filtrons alors et lavons le dérivé acétylé, ordinairement à l'eau froide, à l'eau tiède dans les essais 1 à 6 et dans l'essai 15. — Les dosages par retour donnent lieu aux mêmes remarques que plus haut.

2. *Résultats.* — Du tableau II nous pouvons faire ressortir les résultats suivants, qui apparaissent mieux encore sur les courbes représentant les vitesses d'acétylation.

Contrairement à ce qu'on avait obtenu avec la technique courante les essais comportant la décomposition de l'excès d'anhydride acétique par de l'eau froide montrent qu'on peut atteindre l'*acétylation complète*. En tenant compte de ce que les erreurs absolues ne permettent pas de garantir les taux avec une précision supérieure à 1 0/0, on voit que l'acétylation est complète à 100° en 10 minutes avec le mélange à 50 0/0 et en 90 minutes avec le mélange à 33 0/0; à 75° et à 50° elle n'atteint encore que 96-97 0/0 après 150 minutes; à température ordinaire (15°) elle est presque complète, 99 0/0, après 24 heures.

*L'influence de la température d'acétylation* se remarque bien sur les essais avec mélange à 33 0/0 : le taux d'acétylation croît avec la température, surtout pour des durées n'excédant pas 45 minutes. A 100° le taux est déjà de 96 0/0 après 15 minutes (essai 1) tandis qu'à 75° il n'est que de 87,6 0/0 après 10 minutes (essai 6) et 93,3 0/0 après 45 minutes (essai 7), et à 50° il n'est que de 73 0/0 après 15 minutes (essai 10) 87,8 0/0 après 30 minutes (essai 11) et 93,9 0/0 après 60 minutes (essai 12). — *A froid* (22°) l'acétylation est quand même assez rapide : 77,8 0/0 après 60 minutes et 91,5 0/0 après 120 minutes (essais 14 et 15).

Un examen attentif des résultats montre qu'après 60 minutes il n'y a plus grande différence dans les taux d'acétylation à 50 et à 75°. La raison peut en être cherchée dans la solubilité du glucose : nous avons fait observer qu'il ne se dissout que peu à peu ; avec une agitation régulière (toutes les deux minutes environ) la dissolution est complète, en moyenne, après 8 minutes à 100°, 20 minutes à 75°, 25 minutes à 50°, 120 minutes à 22°. D'après une remarque de M. Ch. Prévost à l'auteur, cette question de la solubilité doit jouer un grand rôle dans l'estérification pyridinique en général. — On peut remarquer que l'acétylation du glucose est déjà bien rapide à froid pour la partie dissoute ; nous avons déjà observé que les naphols, qui se dissolvent en quelques secondes dans le mélange acétylant, fournissent après 15 minutes de contact à froid un taux de 99,3 0/0 avec le mélange à 50 0/0 et un taux de 98 0/0 avec le mélange à 33 0/0, donc une acétylation presque complète provoquée par le contact intime des réactifs dû à l'excellente solubilité (9).

Le poids des acétates de glucose isolés est évidemment plus important quand on lave les précipités à l'eau froide ; les points de fusion sont très variables, de 95° à 125°.

3. *Recherches en vue d'obtenir une plus grande précision.* — On peut difficilement garantir une précision supérieure à 1 0/0, surtout dans le cas du mélange à 50 0/0 d'anhydride. Malgré les grandes précautions qu'on prend dans la mesure des 5 cm<sup>3</sup> à la pipette à un trait et rappelées par MM. Delaby et Sabetay (10), notamment en ajustant au trait supérieur par du papier-filtre et en essuyant les bords extérieurs de la pipette, il n'est pas possible d'espérer une erreur absolue inférieure à 0,01 cm<sup>3</sup>. Parmi les nombreuses causes d'erreur, surtout quand on exécute des séries d'essais assez prolongées, nous pouvons indiquer : les variations de la densité du mélange acétylant découlant des variations, même minimales, de la température extérieure ; la quantité variable de liquide restant attaché sur les parois de la pipette, même parfaitement propre.

Or une erreur absolue de 0,01 cm<sup>3</sup> sur la prise d'essai de 5 cm<sup>3</sup>, soit une erreur relative de 1/500, entraîne une erreur absolue de 0,10 cm<sup>3</sup> de OHNa N/1 puisque 5 cm<sup>3</sup> de mélange à 50 0/0 correspondent à environ 52,50 cm<sup>3</sup> de solution normale d'alcali. — Comme l'essai à blanc est soumis aux mêmes erreurs et que le taux d'acétylation est calculé sur la différence entre les quantités d'alcali utilisées dans ces deux essais, on arrive à 0,20 cm<sup>3</sup> comme limite supérieure de l'erreur absolue découlant de la prise d'essai. — En supposant que sur les 50 cm<sup>3</sup> de OHNa versés dans le dosage on ne fait pas d'erreur absolue supérieure à 0,02 cm<sup>3</sup> chaque fois, l'erreur totale serait 0,24 cm<sup>3</sup>, conduisant à une erreur absolue de 2,4 sur le taux, puisque (N-n) = 10 cm<sup>3</sup> correspond à un taux de 100 0/0. — Nous concluons finalement qu'en travaillant avec grand soin et en supposant que les erreurs absolues se contredisent en partie, on ne peut guère espérer une précision supérieure à 1 0/0 sur les taux.

Pour remédier à toutes ces causes d'erreur, nous avons eu souvent recours à deux essais à blanc effectués l'un dans les débuts, l'autre vers la fin, de la série d'essais : nous prenons alors la moyenne de ces résultats comme terme de comparaison. Mais pour éliminer la plus importante des causes d'erreur, celle de la prise d'essai du mélange acétylant, il faut peser cette prise d'essai, ce qui amène à calculer N pour chaque essai. — Le tableau III indique quelques essais d'une série.

TABLEAU III. — Acétylation du glucose, avec pesée de la prise d'essai du mélange à 50 0/0.

N° de l'essai	Conditions	Glucose (g.)	Mélange acétylant (g.)	n (cent)	N calculé	(N-n)		Taux	
						méthode ordinaire	calculé	méthode ordinaire	d'après pesées
27	100°, 15 min.	0	5,1532	52,64					
28	à froid	0	5,1603	52,64					
29	moyenne à blanc	0	5,1567	52,64	52,64				
30	100°, 60 min.	0,3687	5,1635	42,45	52,71	10,19	10,26	99,6	100,3
31	100°, 90 —	0,3599	5,1727	42,86	52,80	9,78	9,94	97,9	99,5
32	100°, 120 —	0,3632	5,1625	42,81	52,70	9,83	9,89	97,5	98,1



Pour calculer  $N$  nous prenons pour base la moyenne des deux essais à blanc (27 et 28), ici  $N = 52,64$  pour un poids moyen de 5,1567 g (29); donc 1 mmg de mélange acétylant correspond à 0,0102 cm<sup>3</sup> de OHNa N/1. Nous évaluons alors en mmg la différence du poids de la prise d'essai d'avec celui de l'essai à blanc: pour l'essai 30, par exemple, cette différence est de + 6,8 mmg; puis ensuite la quantité d'alcali correspondante: ici  $6,8 \times 0,012 = 0,07$  cm<sup>3</sup>; d'où la valeur de  $N$ ,  $52,64 + 0,07 = 52,71$ . Nous indiquons dans le tableau les taux trouvés d'après la méthode usuelle des prises d'essai en volume, c'est-à-dire en adoptant dans tous les essais la valeur de  $N$  fourni par l'essai à blanc, et les taux calculés d'après la méthode des pesées; ces taux sont ici augmentés de 0,7 (essai 30), 1,6 (essai 31) et 0,6 (essai 32).

**Conclusions.** — 1° L'acétylation pyridinique peut être utilisée pour le dosage du glucose à deux conditions: d'une part opérer l'acétylation à 100°, soit pendant 10 à 15 minutes avec un mélange à 50 0/0 d'anhydride, soit pendant 90 minutes avec un mélange à 33 0/0; d'autre part décomposer l'excès d'anhydride par addition de 25 cm<sup>3</sup> d'eau froide. On dose alors l'acide acétique par OHNa N/1 en présence de phénolphthaléine jusqu'à coloration rose persistant au moins 5 minutes;

2° Les groupements acétyles des dérivés obtenus sont facilement hydrolysables. — Cette désacétylation se produit déjà par action, à 100°, de la solution aqueuse acétique-pyridinique provenant de l'addition d'eau à la fin de la réaction; elle est par contre négligeable à froid. — Des essais en cours démontrent que cette hydrolyse continue à s'accroître avec le temps de chauffe; elle ne s'arrête pas à une limite et notamment pas, comme on aurait pu le prévoir *a priori*, à la limite de 80 0/0; on peut en conclure que l'hydrolyse ne s'attaque pas seulement au groupe acétyle du carbone pseudo-réducteur qui est moins solidement attaché que les autres, mais encore aux acétates des fonctions alcool;

3° La saponification de ces dérivés acétylés du glucose est facilement réalisée, à froid, avec une solution, même très diluée, de soude;

4° Dans les acétylations incomplètes les taux d'acétylation sont rapidement très importants et semblent dépendre beaucoup plus de la solubilité du glucose que de la température de réaction. — Ces taux sont voisins de 95 0/0 après acétylation, à 100°, pendant 5 minutes avec le mélange à 50 0/0 d'anhydride, ou pendant 15 minutes avec le mélange à 33 0/0; ils sont voisins de 90 0/0 après acétylation avec le mélange à 33 0/0, soit pendant 10 minutes à 75°, ou 30 minutes à 50°, ou 120 minutes à 22°;

5° En présence d'eau le glucose ne s'acétyle pratiquement pas: environ 3 0/0 à froid ou à chaud, alors que les naphthols  $\alpha$  et  $\beta$ , en suspension dans l'eau, s'acétylent, à chaud, jusqu'à 15 0/0 (11);

6° Pour obtenir une plus grande précision dans la recherche des taux d'acétylation il est préférable de peser les prises d'essai de mélange acétylant.

(1) A. LEMAN, *Bull. Soc. Chim.*, 1942, 9, 703-704; *C. R.*, 1942, 214, 84-87. — (2) R. DELABY et S. SABETAY, *Bull. Soc. Chim.*, 1935, 2, 1716-1724. — (3) J. RABATE, *Bull. Soc. Chim.*, 1936, 3, 2112-2116. — (4) R. BEHREND et P. ROTH, *Ann.*, 1904, 331, 359-382; BEHREND, *Ann.*, 1907, 353, 106-110. — (5) Cf. *Traité de Chimie organique*, Paris, 1938, 8, 329 et 351-352. — (6) *Communication Soc. Chim.*, Lille, 5 février 1943. — (7) Cf. TOLLENS, *Les hydrates de carbone*, Dunod et Vicq, Paris, 1896, 414. — (8) BEHREND et ROTH, *loc. cit.*, 365 seq. — (9) A. LEMAN, *Ann. Chim.*, 1938, [11], 9, 387-388. — (10) DELABY-SABETAY, *loc. cit.*, 1720. — (11) A. LEMAN, *Ann. Chim.*, *loc. cit.*, 391.

(Laboratoire de Chimie Organique,  
Faculté libre des Sciences de Lille).

#### N° 57. — Variation de la densité optique au cours de la neutralisation progressive de certains hydrosols à réaction acide; par A. BOUTARIC et M<sup>me</sup> ANGLADE (4.10.43).

Les auteurs ont étudié comment varie la densité optique des solutions colloïdales de gomme-gutte, de résine-mastic, de colophane, de benjoin, de sulfure d'arsenic, au cours de leur neutralisation par addition de soude. Quand la concentration en soude croît, la densité optique initiale éprouve une variation complexe, la courbe qui les traduit pouvant présenter un premier maximum suivi d'un premier minimum et d'un deuxième maximum pour atteindre une valeur limite très faible. D'ailleurs la densité optique du mélange varie en fonction du temps: elle diminue d'abord en fonction du temps, passe par un minimum et croît ensuite pour tendre vers une valeur limite. Dans tous les cas, on constate que pour des concentrations en soude comprises entre deux valeurs variables avec la nature et la concentration de la solution colloïdale, le mélange atteint presque instantanément une densité optique très faible qui ne varie plus ensuite sensiblement en fonction du temps. Des résultats analogues s'observent par addition de divers sels plus ou moins hydrolysés en solution aqueuse: CO<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>NaH, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Na<sub>2</sub>; mais il peut être nécessaire, pour atteindre les densités optiques limites, de disposer les mélanges dans une étuve à 33° pendant un temps plus ou moins long.

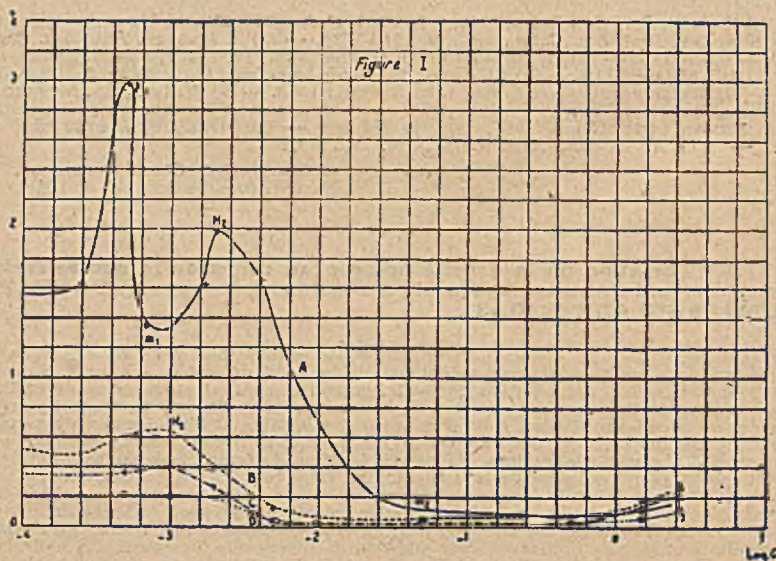
Dans des recherches antérieures, l'un de nous (1) ayant suivi la neutralisation progressive de divers hydrosols à réaction acide sous l'influence d'une addition de soude par des déterminations du coefficient  $pH$  et par des mesures de tensions interfaciales en présence de sapamine, a été amené à reconnaître que la neutralisation de micelles colloïdales à réaction acide par une base forte se produit grâce à un mécanisme assez différent de celui qui intervient dans la neutralisation d'un acide ordinaire. Afin de compléter les renseignements ainsi obtenus, il nous a paru intéressant de reprendre une étude analogue par des mesures de la densité optique des mélanges d'hydrosols et de solution de soude.

Les expériences ont porté sur des suspensions colloïdales de gomme-gutte, de résine-mastic, de colophane, de benjoin, préparées par dilution dans l'eau de solutions alcooliques de ces résines et sur un sel de sulfure d'arsenic. A 25 cm<sup>3</sup> de l'hydrosol on ajoutait un volume égal d'une solution de soude de concentration  $c$  en soude, et on déterminait aussitôt après la densité optique du mélange à l'aide du photomètre de Vernes, Bricq et Yvon ou du spectrophotomètre de Jobin et Yvon à mesure visuelle. Comme la densité optique de certains mélanges évolue rapidement, on a suivi les variations de cette densité optique pendant un certain temps (1 heure) de manière à en déduire par extrapolation la valeur de la densité optique initiale (aussitôt après le mélange). Pour chacun des mélanges réalisés, on a étudié la densité optique en fonction du temps, les mélanges étant maintenus à la température du laboratoire (18°) ou dans une étuve à 33°. Sur chacun des mélanges on déterminait le coefficient  $pH$  par la méthode de l'électrode à quinhydrone.

#### Étude des suspensions de gomme-gutte.

Les expériences ont porté sur quatre suspensions renfermant respectivement 1,7 (A), 0,9 (B), 0,7 (C), 0,35 (D) grammes de gomme-gutte par litre, qu'on diluait à volumes égaux avec des solutions de soude de concentration croissante.

1° *Variation de la densité optique initiale en fonction de la concentration en soude.* — Les courbes de la figure 1 représentent comment varie la densité optique initiale en fonction du logarithme de la concentration en soude réalisée dans le mélange. Pour le mélange A la densité optique initiale croît d'abord en fonction de  $c$ , passe par un premier maximum  $M_1$ , diminue ensuite jusqu'à un minimum  $m_1$ , croît à nouveau jusqu'à un second maximum  $M_2$ , puis décroît jusqu'à un second minimum très aplati  $m$ , correspondant à une densité optique bien plus faible que  $m_1$ , puis croît ensuite légèrement.



(1) A. BOUTARIC et M. BRETON, *Bull. Soc. Chim. de France*, 1939, 2, 274.

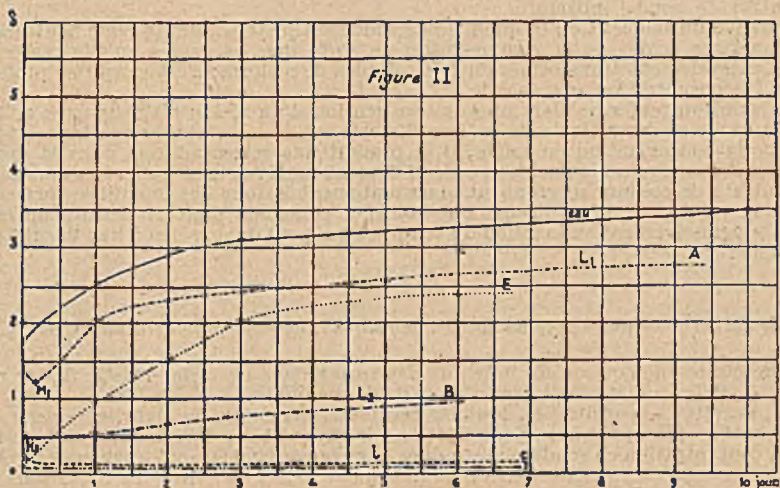
Pour le mélange B, le premier maximum  $M_1$  n'est pas observé, mais on constate nettement le second maximum  $M_2$ , ainsi que le second minimum  $m_2$ , plus aplati encore que pour le mélange A.

Pour le mélange C on a des variations analogues, toutes les ordonnées étant réduites.

Les variations sont encore plus atténuées mais analogues pour le mélange D.

2° *Variation de la densité optique en fonction du temps.* — D'une façon générale, la densité optique des mélanges réalisés varie en fonction du temps, d'autant plus rapidement que la température est plus élevée. Mais l'allure de ces variations dépend beaucoup de la teneur en soude.

a) Pour de faibles teneurs en soude, la densité optique diminue d'abord en fonction du temps, atteint un certain minimum  $\mu_1$ , puis croît à nouveau et tend vers une valeur limite  $L_1$  (courbe A de la fig. II).



b) Lorsque la teneur en soude augmente, on observe une variation analogue (courbe B) mais dans laquelle le minimum  $\mu_2$  est plus vite atteint et correspond à une ordonnée plus faible; il en est de même de la valeur limite  $L_2$ .

c) A mesure que la concentration en soude augmente la valeur limite  $L$  se rapproche de plus en plus du minimum  $\mu$ , l'un et l'autre étant atteint de plus en plus rapidement. A partir d'une certaine concentration  $a$  en soude, la valeur limite et le minimum sont pratiquement confondus et obtenus instantanément (courbe C).

d) Le même phénomène se produit pour des concentrations en soude supérieures  $a$ : la densité optique du mélange baisse presque instantanément jusqu'à une certaine valeur  $l$  qu'elle conserve indéfiniment (courbe D).

e) Il en est ainsi jusqu'à une certaine concentration  $b$  en soude. Pour les valeurs supérieures à  $b$ , la densité optique du mélange, après avoir atteint à peu près instantanément une valeur très voisine de  $l$ , croît ensuite lentement en fonction du temps et la solution colloïdale est le siège d'une floculation partielle.

Il résulte de cette analyse qu'entre les concentrations  $a$  et  $b$ , la densité optique du mélange de gomme-gutte et de soude atteint très rapidement une valeur très faible, et demeure ensuite invariable; tout se passe comme si la gomme-gutte avait été dissoute par la soude, à l'exception d'un très léger résidu inattaquable.

3° *Influence de la concentration de la suspension.* — Le tableau I donne les valeurs des teneurs  $a$  et  $b$  en soude qui délimitent la zone de stabilité du mélange pour des solutions colloïdales de gomme-gutte de diverses concentrations et les valeurs des coefficients  $pH$  des mélanges correspondant à ces teneurs.

TABLEAU I.

Concentrations	$a$	$b$	$pH(a)$	$pH(b)$
(A) 1,7	0,04 N	0,9 N	14	15,5
(B) 0,9	0,02 N	0,25 N	11,6	14
(C) 0,7	0,005 N	0,5 N	10	15,6
(D) 0,35	0,005 N	1 N	10,2	14,5

4° *Interprétation.* — L'introduction d'une petite quantité de soude dans la suspension peut donner lieu à une fixation préférentielle des ions  $\text{Na}^+$  ou  $\text{OH}^-$ , mais elle s'accompagne également d'une neutralisation des acides de la gomme avec formation de sels solubles, ce qui explique que la densité optique diminue progressivement en fonction du temps. Cette action chimique se produit rapidement.

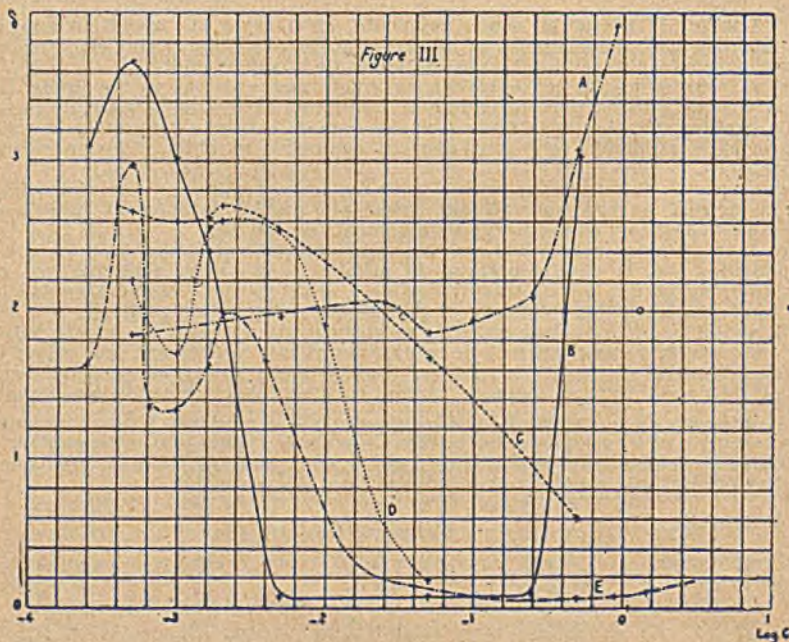
Lorsqu'elle est terminée, les granules restants de gomme-gutte, qui se trouvent en présence d'un électrolyte, en fixent les cathions par un phénomène d'adsorption préférentielle. La diminution de charge des granules entraîne leur agglomération et un accroissement lent de la densité optique; un état d'équilibre s'établit lorsque les phénomènes d'adsorption et d'agrégation sont terminés. La densité optique limite résultant de cette agrégation dépend de la concentration en granules de la suspension après qu'est terminée l'action chimique de la soude et l'on conçoit que cette densité optique limite puisse aller en diminuant à mesure que croît la quantité de soude introduite.

Il arrive un moment où la quantité de soude est juste suffisante pour neutraliser les fonctions acides de la gomme-gutte, en sorte que les acides qu'elle renferme sont intégralement transformés en sels solubles de sodium; c'est ce qui se produit pour la concentration  $a$  en soude.

La solution renferme alors une fine suspension d'un résidu résineux sans action sur la soude et du guttate de sodium dissocié en ses ions. Si l'on continue à faire croître la concentration en soude, il se produit une rétrogradation dans la dissociation et il arrive un moment où celle-ci devient pratiquement nulle. Les molécules de guttate de sodium se groupent alors lentement autour des ions libres présents dans la solution en fournissant une solution colloïdale dont la densité optique croît progressivement en fonction du temps et qui peut donner lieu à une floculation partielle.

#### *Étude des suspensions de résine mastic, de benjoin, de colophane et d'un sol de $\text{S}_2\text{As}_2$ .*

Une étude analogue a été faite sur des suspensions de résine-mastic (2,4 g par litre) A, de colophane (2,2 g par litre) B, de benjoin (4,8 g par litre) C, d'un sol de  $\text{S}_2\text{As}_2$  (10,8 g. par litre) D, dont les résultats sont consignés dans le tableau II. Les courbes qui représentent les variations de la densité optique initiale en fonction de la concentration en soude réalisée dans le mélange fig. III, sont analogues à celles que fournissent les suspensions de gomme-gutte (1,7 g par litre) E. Dans tous les



cas, pour des valeurs très élevées de la concentration en soude, les courbes présentent un minimum assez aplati, l'allure de ces courbes dépendant d'ailleurs de la concentration de la suspension envisagée.

TABLEAU II.

C (soude)	mastic		gomme-gutte		colophane		Benjoin		S <sub>2</sub> As <sub>2</sub>	
	pH	$\delta$	pH	$\delta$	pH	$\delta$	pH	$\delta$	pH	$\delta$
0	5,28	1,77	5,28	1,75	4,47	2,20	3,43	2,69	3,01	2,27
0,25.10 <sup>-3</sup> N	"	"	6,6	1,63	6	3,10	"	"	"	"
0,5	7,13	1,83	7,54	2,98	6,65	3,68	3,93	2,66	3,24	2,20
0,666	"	"	8,30	1,35	"	"	"	"	"	"
1	"	"	8,8	1,33	7,56	3,02	4,83	2,59	4,8	1,71
1,66	"	"	9,1	1,63	8,44	2,39	5,05	2,61	6,66	2,56
2	"	"	10,5	1,09	"	"	5,26	2,71	7,70	2,61
4	"	"	10,9	1,66	"	"	"	"	"	"
5	10,18	1,96	"	"	10,3	0,08	9,2	2,54	8,83	2,53
10	"	"	"	"	"	"	"	"	9,69	1,90
25	11,23	2,06	"	"	"	"	"	"	"	"
50	"	"	"	"	12,04	0,09	11,9	1,69	12,9	0,19
100	12,04	1,85	"	"	"	"	"	"	"	"
125	12,06	1,94	"	"	"	"	"	"	"	"
200	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
250	13,8	2,09	"	"	13,8	0,10	"	"	"	"
500	15	3,07	14,8	0,07	15	3,04	15,9	0,62	"	"
1000	15,2	3,91	15,2	0,09	"	"	"	"	"	"
1500	floc.	"	"	"	15,2	4,59	"	"	"	"

En fonction du temps, la densité optique d'un mélange de suspension des diverses résines et de soude éprouve une variation analogue à celle indiquée pour la gomme-gutte; mais la diminution en fonction du temps constatée peu après la réalisation du mélange, très nette pour la colophane, la résine-mastic, le sulfure d'arsenic, est à peine sensible pour le benjoin. Dans tous les cas, on constate que pour des concentrations en soude comprises entre deux limites  $a$  et  $b$  variables avec la nature et la concentration de la suspension le mélange atteint presque instantanément une densité optique très faible qui ne varie plus sensiblement en fonction du temps; au delà d'une concentration  $b$  assez mal délimitée on observe un accroissement de la densité optique en fonction du temps qui peut s'accompagner d'une floculation (très nette avec les suspensions de colophane).

#### Action sur les suspensions de gomme-gutte de divers sels sodiques.

Les résultats précédents nous ont conduits à envisager l'action que sont susceptibles d'exercer sur les suspensions de gomme-gutte divers sels plus ou moins hydrolysés en solutions aqueuses: CO<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>NaH, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Na. Cette action est tout à fait comparable à celle exercée par la soude. Pour de faibles concentrations de ces divers sels, la densité optique décroît d'abord jusqu'à un minimum, puis remonte jusqu'à une certaine valeur limite qui diminue à mesure que croît la concentration du sel. A partir d'une certaine concentration saline, on n'observe plus qu'une diminution de densité optique celle-ci pouvant atteindre une valeur très faible. Avec des suspensions de gomme-gutte de 0,8 g par litre, mélangées à volumes égaux aux diverses solutions salines, l'éclaircissement définitif se produit pour des concentrations  $c$  de ces sels dans le mélange et des valeurs du coefficient  $pH$  de l'ordre de grandeur suivant:

TABLEAU III.

Sels	$c$	pH
NaOH	0,005 N	10
CO <sub>2</sub> Na <sub>2</sub>	0,005	9,4
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub>	0,05	9,1
CO <sub>2</sub> NaH	0,05	8,9
PO <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> H	0,5	8,5

L'éclaircissement n'est généralement pas instantané, sauf pour la soude, mais il apparaît après un séjour de quelques heures du mélange dans une étuve à 33°.

Pour le bicarbonate et le borate, on a étudié l'influence qu'exerce sur le phénomène, la présence de gélatine ou de sérum albumine. Les mélanges ont été réalisés à partir de suspensions de gomme-gutte à 1,2 g par litre mélangées à volume égaux avec une solution de sel de concentration  $c$ , renfermant soit 2,5 g de gélatine iso-électrique, soit 20 g de sérum albumine de cheval (produit commercial ordinaire) par litre. Le tableau IV donne les valeurs initiales et les valeurs finales de la densité optique en l'absence de colloïdes protecteurs ( $\delta_0$ ) ou en présence de ces colloïdes ( $\delta_1$ ).

TABLEAU IV.

## Solutions de bicarbonate.

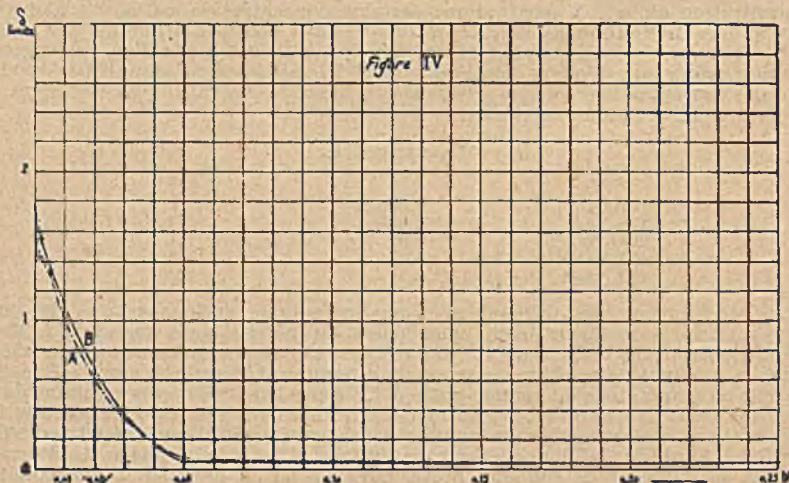
c	Gélatine			
	$\delta$ initial		$\delta$ limite	
	$\delta_0$	$\delta_1$	$\delta_0$	$\delta_1$
0	1,15	1,33	1,76	1,76
0,001 N	0,96	1,32	1,46	1,68
0,002	0,82	1,34	1,42	1,55
0,005	1,17	1,13	1,64	1,39
0,05	1,03	1,00	0,06	0,05
0,25	0,92	0,98	0,04	0,04
0,5	0,83	0,95	0,04	0,04
2	1,16	"	0,07	"

## Sérum albumine

	$\delta$ initial		$\delta$ limite	
	$\delta_0$	$\delta_1$	$\delta_0$	$\delta_1$
		0,83	1,59	0,94
	0,595	1,48	0,82	1,20
	0,82	1,39	1,07	1,02
	0,68	1,20	0,60	0,82
	0,74	1,47	0,38	0,75
	0,76	1,38	0,05	0,08
	0,77	1,34	0,05	0,19
	0,75	"	0,20	"

## Solutions de borate en présence de sérum albumine.

$\delta$	$\delta$ initial		$\delta$ limite	
	$\delta_0$	$\delta_1$	$\delta_0$	$\delta_1$
0	1,24	2,14	1,40	2,31
0,002 N	1,29	2,05	1,17	1,84
0,01	1,23	1,70	0,04	0,60
0,025	1,28	1,35	0,03	0,22
0,05	1,31	1,55	0,01	0,12
0,075	1,24	1,52	0,01	0,11
0,15	0,87	1,39	0,01	0,07
0,25	0,28	"	0,03	"



Les courbes de la figure IV représentent les valeurs limites de la densité optique (au bout d'un même temps de séjour à l'étuve : 8 jours) en fonction de la concentration en sel :

- 1° En l'absence de tout colloïde organique (courbe A);
- 2° En présence de gélatine (courbe B).

Les variations observées sont analogues mais en présence de gélatine la densité optique est toujours un peu supérieure à ce qu'elle est en l'absence de cette substance.

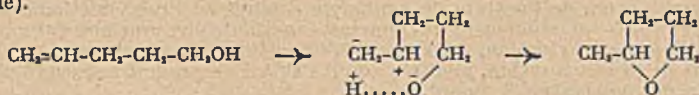
N° 58. — Recherches sur les alcools  $\gamma$ -éthyléniques. — II. Cyclisation et déshydratation du pentène-4-ol-1; par R. PAUL et H. NORMANT (22.6.43).

Sous l'action des agents déshydratants habituels, le pentène-4-ol-1 conduit au méthyl-2-tétrahydrofurane ou au pentadiène-1-3 (pipérylène), mais non au pentadiène-1-4 (divinylméthane). Ce dernier carbure a pu être obtenu cependant avec un bon rendement par hydrolyse de l'acétate de pentényle.

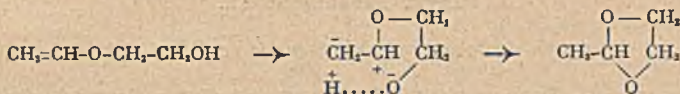
Dans un précédent mémoire (1), il a été établi que le premier terme de la série des alcools  $\gamma$ -éthyléniques, le pentène-4-ol-1, pouvait être obtenu sans grandes difficultés à partir des halogénures de tétrahydrofurfuryle.

Cet alcool nous a donc paru devoir constituer la matière première idéale pour la préparation du divinylméthane, carbure encore peu étudié, et dont la structure très particulière rendait l'étude fort attrayante. Nous avons été ainsi amenés à examiner les différents modes de déshydratation du pentène-4-ol-1; et ces essais nous ont permis, entre autres résultats, de compléter l'étude de cet alcool, que l'un de nous avait ébauchée autrefois (2).

Sous l'action de l'acide sulfurique concentré, le pentène-4-ol-1 ne subit pratiquement pas de déshydratation : on observe seulement une addition de l'hydroxyle à la double liaison, avec formation de méthyl-2-tétrahydrofuranne (tétrahydro-sylvane).



Dans cette réaction, le pentène-4-ol-1 se comporte tout à fait comme l'éther monovinyle du glycol (3), qui conduit non point à l'oxyde de vinyle, comme on aurait pu le croire, mais bien à l'acétal du glycol :



Toutefois, la réaction est beaucoup plus vive que dans le cas du penténol; ceci provient sans doute de ce que la polarité de l'atome d'oxygène, plus forte que celle d'un chaînon méthylénique, facilite l'activation de la double liaison.

Cette formation de méthyl-2-tétrahydrofuranne à partir du pentène-4-ol-1 possède encore un autre intérêt théorique. On a émis autrefois l'hypothèse que la déshydratation sulfurique du pentanediol-1.5 conduisait non pas comme le supposait Demjanow à l'oxyde de pentaméthylène, mais seulement à un mélange d'époxy-1.5-pentane et d'époxy-1.4-pentane, avec prédominance de ce dernier (4).

Si nous admettons en effet, avec Franke et ses collaborateurs (5) que sous l'action de l'acide sulfurique, les diols engendrent des alcools éthyléniques, le pentanediol-1.5 pourra conduire en effet au pentène-4-ol-1, qui se cyclisera alors directement en méthyl-2-tétrahydrofuranne.

Mais, dans les conditions où nous avons opéré, la température du mélange réactionnel acide sulfurique-penténol ne dépassait guère 100°-120° par suite de la vaportisation du méthyl-tétrahydrofuranne. Nous nous sommes donc demandés si en élevant cette température, nous n'arriverions pas à déshydrater l'alcool. Celui-ci a donc été dirigé à l'état de vapeur sur de la ponce imprégnée de sulfate monosodique et chauffée à 170°. On sait, en effet, qu'un tel catalyseur a permis de déshydrater correctement de nombreux alcools et en particulier l'éthyl ainsi que le vinyl-allylcarbinol (6).

En ce qui nous concerne, les résultats n'ont pas été meilleurs qu'avec l'acide sulfurique : le seul produit isolable fut encore le méthyl-tétrahydrofuranne.

Sur alumine, à 390°, nous avons pu déshydrater l'alcool, mais, dans les produits

de déshydratation, nous n'avons caractérisé de façon certaine que le pipérylène ou pentadiène-1.3. Celui-ci provient sans doute d'une isomérisation du pentadiène-1.4 préalablement formé; une telle isomérisation est fréquente, sinon de règle, ainsi que l'a fait remarquer Gillet (7), même lorsqu'on emploie une alumine exempte de produits acides (8) (9). Mais comme nous avons également isolé une certaine quantité de méthyl-2-tétrahydrofuranne, on peut se demander aussi si cet époxyde ne serait pas le premier stade de l'action de l'alumine sur le penténol: car on sait que le méthyltétrahydrofuranne peut se déshydrater catalytiquement en pipérylène et que, sur certains catalyseurs tels que l'oxyde bleu de tungstène, cette déshydratation peut se faire avec d'excellents rendements (10).

Quoi qu'il en soit, devant ces échecs, nous avons cherché à enlever au pentène-4-ol-1 les éléments de l'eau par une voie indirecte, qui ne permettrait plus la formation, apparemment si aisée, de méthyltétrahydrofuranne.

Des travaux assez récents de Wibaut et de van Pelt, ont établi, en effet, que vers 500°, les esters acétiques se décomposaient très régulièrement en carbures éthyléniques correspondants. Fait particulièrement important, la pyrogénéation des esters d'alcools primaires conduit toujours à un carbure dont la double liaison est en bout de chaîne (11).

En traitant dans les conditions indiquées par ces auteurs l'acétate de pentényle nous avons obtenu sans difficultés le pentadiène-1.4 ou divinylméthane:



Ce carbure fut préparé pour la première fois par Kogermann (12) en condensant le bromure d'allylmagnésium avec le chlorure de vinyle; le rendement de la condensation était faible et, de plus, le carbure obtenu était si impur qu'il fallut le transformer en tétrabromure, facile à purifier par cristallisation fractionnée. C'est en traitant ce tétrabromure par la poudre de zinc que Kogermann put obtenir le divinylméthane pur. Mais le rendement final ne dépassait pas 15 0/0.

Un an plus tard, Shoemaker et Boord (13) obtinrent aussi le divinylméthane en décomposant par le zinc l'éthoxy-2-bromo-1-pentène-4; le rendement en carbure fut de 56 0/0, mais il ne semble pas que celui-ci ait été très pur, car le rendement de sa transformation en tétrabromure ne fut que de 60 0/0.

La pyrogénéation de l'acétate de pentényle conduit au divinylméthane avec un rendement de 60 0/0, rendement qui pourrait sans doute être amélioré par une étude systématique de la réaction. L'examen des constantes du carbure ainsi obtenu, et l'étude de sa bromuration, montrent qu'il s'agit d'un produit beaucoup plus pur que celui de Shoemaker et Boord.

Nous avons donc tout lieu de croire qu'à l'heure actuelle cette réaction est la meilleure voie d'accès au divinylméthane.

#### PARTIE EXPÉRIMENTALE.

##### *Action de l'acide sulfurique sur le pentène-4-ol-1.*

*Premier essai.* — Dans un petit ballon, surmonté d'une colonne de Crismer de 25 cm, on distille un mélange de 20 cm<sup>3</sup> de penténol avec 0,25 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré.

Le chauffage est réglé de telle façon que le thermomètre indiquant la température de la vapeur ne monte pas au delà de 80°-82°. Au bout de deux heures, la distillation est terminée, et il ne reste plus dans le ballon qu'un faible résidu brun, qui se décompose avec dégagement de gaz sulfureux.

Le distillat est lavé avec une petite quantité d'une solution de HONa; la couche insoluble séchée sur le chlorure de calcium, puis sur le sodium, donne finalement 15 g de méthyl-2-tétrahydrofuranne. Rendement 88 0/0.

*Deuxième essai.* — On distille comme dans le cas précédent, un mélange de 40 cm<sup>3</sup> de penténol avec 5 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré. La réaction est achevée en moins de 3/4 d'heure. Le distillat contient une petite quantité d'eau, mais la majeure partie (30 g) est encore constituée par le méthyltétrahydrofuranne. Rendement 88 0/0.

Celui-ci, rectifié, bout à 80° sous la pression normale. Ses constantes:

$$D_{15}^{15} = 0.863 \quad N_D^{15} = 1.40941 \quad \text{R.M.} = 24,66 \quad \text{trouvée R.M.} = 24,73 \text{ calc.}$$

sont en bon accord avec celles qui ont été indiquées dans la littérature (14).

##### *Essai de déshydratation du pentène 4-ol-1 sur le sulfate acide de sodium.*

On chauffe jusqu'à fusion tranquille 50 g de sulfate de sodium sec avec 30 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique à 100 0/0; on ajoute alors suffisamment de ponce, granulée et



déshydratée, pour obtenir une masse solide.

Celle-ci est introduite sur une longueur de 50 cm dans un tube Pyrex de 25 mm de diamètre intérieur.

Le tube étant chauffé à 170°, on y fait passer en l'espace de 3 heures, 28 g de penténol. A l'autre extrémité du tube, on recueille 22 g de liquide, dont les 2/3 distillent de 78° à 82° (méthyltétrahydrofuranne). L'autre 1/3 comprend surtout du penténol inaltéré (7 g) et une très faible fraction de têtes.

Cette technique est donc sans intérêt puisqu'elle conduit aux mêmes produits que dans le cas précédent, et avec un rendement moindre.

#### *Déshydratation du penténol sur alumine.*

Comme catalyseur, on a utilisé de l'alumine commerciale (Prolabo), préalablement desséchée à 400°. Cette alumine était disposée dans un tube sur une longueur de 40 cm et chauffée à 390°.

Les produits de la réaction étaient condensés en majeure partie dans un ballon refroidi par un mélange réfrigérant glace-sel; les vapeurs et les gaz sortant de ce ballon passaient ensuite à travers un serpentin plongé dans un mélange neige carbonique-éther.

Ces produits sont séparés en deux couches; après saturation de carbonate de potassium, on décante la couche supérieure et la dessèche par un séjour prolongé sur CO<sub>2</sub>K<sub>2</sub> anhydre.

Par rectification, on a obtenu ainsi à partir de 103 g de penténol:

1° Une fraction bouillant à 19°,5-20°, pesant 9 g et qui n'a pu être identifiée; il semble que ce soit un mélange de carbures mono- et diéthyléniques, inséparables par distillation fractionnée.

2° Une fraction bouillant à 41°-42° et pesant 12 g. Ses constantes montrent qu'il s'agit d'un carbure érythrénique et l'identifient avec le pentadiène-1.3 (pipérylène):

$$D_4^{15} = 0,680 \quad N_D^{16} = 1.42055 \quad \text{R.M.} = 25,33 \text{ tr.} \quad \text{R. M.} = 24,35 \text{ calc.}$$

$$\Sigma \text{ R.M.} = + 0,98$$

Ch. Prévost (15) indique en effet pour ce corps les constantes suivantes:

$$D_4^{20} = 0.6798 \quad N_D^{20} = 1.4210 \quad \text{R. M.} = 25,32 \text{ tr.}$$

Le rendement est seulement de 15 0/0 du penténol mis en œuvre, mais ce chiffre ne signifie pas grand chose, car la manipulation et la rectification de petites quantités de corps aussi volatils s'accompagnent de pertes considérables.

L'identification de ce carbure a été complétée par sa transformation en tétra-bromo-1.2.3.4-pentane, qui, après recristallisation dans le méthanol fond à 114°,5 (15).

3° Une troisième fraction pesant 11,3 g et bouillant à 80° qu'on identifie aisément avec le méthyl-2-tétrahydrofuranne (rendement 11 0/0).

On obtient encore, outre un peu de penténol inaltéré, une notable quantité de produits bouillant sans point fixe de 150°, jusqu'à 180° et au delà.

Il ne nous a pas été possible de déceler le pentadiène-1.4 dans les produits à bas point d'ébullition.

#### *Pyrolyse de l'acétate de pentényle. Divinylméthane.*

On utilise un tube Pyrex (diamètre intérieur 18 mm) horizontal, garni intérieurement de coton de verre sur une longueur de 55 cm, et chauffé vers 550°-560° dans un four électrique. L'une des extrémités du tube est garnie d'une ampoule à robinet pour l'introduction de l'ester, et d'une tubulure par laquelle on envoie un lent courant d'azote sec.

A la sortie de ce tube laboratoire, est adapté un réfrigérant débouchant dans un ballon tubulé A renfermant une solution de potasse. La tubulure de A est reliée elle-même par l'intermédiaire d'un réfrigérant à un second ballon B plongé dans un mélange réfrigérant glace-sel. Enfin, au sortir de B, les gaz traversent un petit cylindre C surmonté d'un serpentin, refroidi dans la neige carbonique, pour condenser les dernières traces de vapeur.

Après avoir fait passer dans le tube, en l'espace de 5 heures, 100 g d'acétate de pentényle, on agite le ballon A pour fixer l'acide acétique et on le chauffe doucement au bain-marie jusqu'à disparition de la couche supérieure.

On recueille ainsi 55 cm<sup>3</sup> de liquide en B et 10 cm<sup>3</sup> en C. Ces deux fractions sont réunies et rectifiées. On isole un peu d'acétone bouillant à 56° (caractérisé par la réaction de Legal) mais la majeure partie du produit, soit 32 g, distille entre 26° et 29°. Rendement 60 0/0.

Cette fraction, séchée sur sodium, bout à 26°,5-27° sous 764 mm. Ainsi que nous l'avons déjà dit, ses constantes.

$$D_{18}^{20} = 0,6719 \quad N_D^{20} = 1,3919 \quad R. M. = 24,36 \text{ calc.} \quad R. M. = 24,09 \text{ obs}$$

sont très voisines de celles qui ont été indiquées par Kogermann pour le divinyl-méthane.

#### *Tétrabromopentane-1.2.4.5.*

A une solution de 3,4 g de pentadiène-1.4 dans deux fois son volume de tétrachlorure de carbone, et refroidie à —10°, on ajoute peu à peu 16 g de brome également en solution dans le Cl<sub>4</sub>C.

Par évaporation du solvant, on obtient un premier jet de 9 g de cristaux fondant, d'emblée, à 85°. Le liquide surnageant, maintenu pendant quelque temps dans le vide pour éliminer les dernières traces de solvant se prend également en masse cristalline (8 g).

En recristallisant le tout dans l'éther, on obtient de belles paillettes incolores fondant à 85°,5-86°. Rendement 90/00.

Une série de recristallisations ultérieures ne modifient pas ce point de fusion; ni dans les portions de tête, ni dans celles de queue, nous n'avons trouvé d'autre produit.

(1) R. PAUL et H. NORMANT. *Bull. Soc. Chim.* (5) 1943, 10, 484. — (2) R. PAUL, *Annales de Chimie*, 1932, 81, 303. — (3) HILL et PIDGEON, *Am. Chem. Soc.*, 1928, 50, 1928. — (4) R. PAUL, *Bull. Soc. Chim.*, 1935, 2, 315. — (5) Voir résumé et bibliographie de cette question à (4). — (6) OU-KIUN-HOOU, *Ann. de Chim.*, 1940, 13, 206. — (7) GILLET, *Bull. Soc. Chim. belge*, 1920, 29, 192. — (8) MATIGNON, MOUREU et DODE, *Bull. Soc. Chim.*, 1935, 2, 1169. — (9) MATIGNON, MOUREU et DODE, *Bull. Soc. Chim.*, 1935, 2, 1181. — (10) SOCIÉTÉ DES USINES DE MELLE, B. F. 811.695 du 3.1.1936. — (11) WIBAUT et VAN PELT, *Rec. T. Ch. Pays-Bas*, 1941, 60, 55. — (12) KOGERMANN, *Am. Chem. Soc.*, 1930, 52, 5060. — (13) SHOEMAKER et BOORD, *Am. Chem. Soc.*, 1931, 53, 1510. — (14) R. PAUL, *Bull. Soc. Chim.* (4) 1933, 53, 428. — (15) CH. PREVOST, *Ann. de Chim.* (10) 1928, 10, 173.

(Faculté libre des Sciences d'Angers.)

#### N° 59. — Un appareil permettant la distillation dite moléculaire au Laboratoire; par Y. RAOUL et P. MEUNIER (25.6.43).

Description d'un appareillage simple permettant d'isoler dans les conditions de la distillation dite moléculaire de petites quantités de substances (10 à 15 cm<sup>3</sup>). Des exemples sont donnés relativement à l'entraînement de la vitamine A et de la vitamine E.

#### I. — INTRODUCTION.

L'intérêt de la distillation dite moléculaire est de réduire au minimum le chemin parcouru par les molécules entre la paroi chaude de l'appareil et le condenseur. Dans ces conditions les chances de chocs entre les molécules et par conséquent de destruction sont très diminuées. De plus, la température à laquelle on chauffe est la plus basse possible, ce qui évite encore un risque important d'altération.

La méthode semble avoir été employée tout d'abord par Bronsted et Hevesy (1) en 1922, pour séparer les isotopes du mercure. L'extension à la chimie organique et biologique a été faite notamment par Burch (2), Washburn (3), Waterman (4) et l'application à la concentration de la vitamine A à partir des huiles et insaponifiables de foies de Poissons par Carr et Jewel (5), Hickman et divers collaborateurs (6) (7) (10) (11).

#### II. — THÉORIE SOMMAIRE DE LA DISTILLATION MOLÉCULAIRE.

Les deux traits principaux de ce type de distillation sont : 1° très basse pression; 2° distance très faible entre paroi chauffée et paroi refroidie.

Dans la distillation habituelle, l'ébullition commence quand la tension de vapeur du corps est égale à la pression supportée. Ici, cette dernière étant presque nulle, il y a simplement évaporation en nappe tranquille dès qu'il se produit une différence de température entre les parois. Il n'existe donc pas à proprement parler de température d'ébullition dans la distillation moléculaire. Il s'en suit qu'il ne peut y avoir de rectification.

Une autre imprécision découle d'une difficulté technique concernant le maintien et la mesure d'une pression très basse. En effet, à l'aide des dispositifs habituels

d'obtention des grands vides (pompe à palettes pour le vide primaire suivie d'une ou plusieurs trompes à vapeur de mercure ou d'huile pour le vide secondaire) il est assez aisé d'obtenir une pression de l'ordre de  $10^{-3}$  mm de mercure et même moins, mais cette pression est mesurée près d'un condenseur (piège à air liquide, par exemple) intercalé entre l'appareil et les pompes. La pression réelle au point où se fait la distillation n'est pas en général accessible.

*Courbes d'élimination.* — Dans le but de préciser par une constante physique autre que la température d'ébullition ici sans signification, les conditions de passage d'un corps, on peut établir des « courbes d'élimination ». Pour cela, on mesure pour chaque température la proportion relative de distillat obtenu dans l'unité de temps; la température pour laquelle on obtient un maximum de la courbe (fig. 1) est celle à laquelle il est préférable d'opérer; elle caractérise ainsi la substance étudiée.

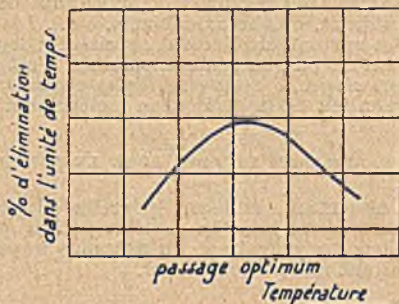


FIG. 1.

Cette température de passage optimum n'étant valable exactement que pour un appareillage déterminé, on utilise, pour comparer entre eux des dispositifs différents, des corps légers dilués dans des huiles de distillabilité relativement constante (*constant yield oils*).

*Formule de Langmuir.* — Tandis que dans la distillation ordinaire, la vitesse de distillation est proportionnelle à la pression partielle du corps, dans la distillation moléculaire, elle est proportionnelle à cette même pression divisée par  $\sqrt{M}$ , M étant le poids moléculaire :

D'après Langmuir, on aura :

$$n = P.A \sqrt{\frac{1}{2\pi MRT}}$$

où  $n$  : vitesse de distillation; P : pression de vapeur en dynes/cm<sup>2</sup>; A : surface distillatoire; R : constante des gaz parfaits; M : poids moléculaire.

*Calcul de l'appareil.* — La distance à maintenir entre les parois chaude et froide de l'appareil est déterminée en vue d'être inférieure au parcours libre moyen des molécules. Celui-ci est égal au rapport de la vitesse par le nombre de particules rencontrées par seconde. Il est inversement proportionnel à la densité et à la pression; pour  $10^{-3}$  à  $10^{-7}$  mm de mercure (ordre de grandeur des vides utilisables) il est de 2 à 3 cm. Plus les molécules sont lourdes, plus il faut un grand vide pour éviter les chocs entre molécules.

### III. — CARACTÉRISTIQUES DES APPAREILS ANTÉRIEURS.

On trouvera dans la publication de Hickman (6) et dans la monographie de Fawcett (8) la description des appareils surtout industriels les plus utilisés (fabricants respectifs : Eastman Kodak, Schott et Gen.).

*Films.* — La formule de Langmuir montre l'utilité d'une grande surface d'évaporation par rapport à la masse à distiller. C'est pourquoi on a adopté dans les appareils industriels le système du *film liquide* s'étalant sur un cylindre chauffant entouré d'un manchon refroidi faisant office de condenseur. Le fonctionnement a l'avantage d'être continu, mais ces appareils ne conviennent qu'à la distillation de substances suffisamment fluides (huiles). Dans les appareils discontinus, il faut avoir soin de ménager une surface d'évaporation aussi grande que possible, car le renouvellement des surfaces en cours d'opération est difficile et il en résulte souvent

un étalement des courbes d'élimination. Par contre, on peut soumettre ici à la distillation des corps de toutes consistances.

**Dégazéification.** — Quel que soit le type d'appareil choisi, une opération préalable essentielle est la *dégazéification* complète du mélange à distiller pour éviter les soubresauts qui souilleraient d'autant plus facilement le condenseur que celui-ci est à faible distance suivant le principe même de ce genre de distillation. Cette opération se réalise sous vide progressivement poussé jusqu'au niveau du vide de distillation proprement dite et à température élevée progressivement aussi jusqu'à une valeur, un peu inférieure à celle d'élimination. Elle est exécutée dans une partie de l'appareil *éloignée* du condenseur mais de telle façon que le passage à la position de distillation soit possible sans interruption de vide, sinon la *dégazéification* serait à recommencer.

C'est la bonne exécution de cette opération préliminaire qui a demandé le plus d'ingéniosité et qui entraîne les principales complications des appareils proposés (allongement des canalisations, nombreux robinets, etc.). Les appareils industriels sont donc compliqués et surtout étroitement spécialisés; leur utilisation dans le laboratoire de recherche n'est pas, en général, possible. C'est pourquoi nous allons présenter un appareillage *simple*, à usages multiples permettant de profiter néanmoins des avantages essentiels de la distillation moléculaire.

#### IV. — APPAREILLAGE PROPOSÉ POUR LE LABORATOIRE.

C'est un dispositif discontinu, suffisant pour la plupart des essais. Nous décrivons deux appareils très voisins, l'un pour les petites quantités (A, capacité utile : 6 cm<sup>3</sup>), l'autre pour des opérations un peu plus importantes (B, capacité utile : 15 cm<sup>3</sup>) et permettant un fractionnement.

TYPE A (fig. 2 et 3).

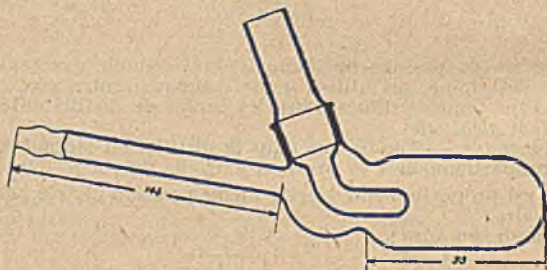


FIG. 2.

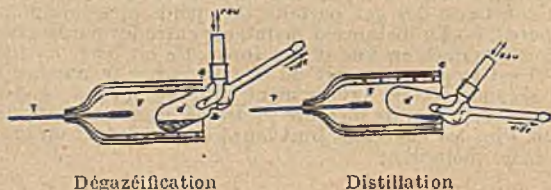


FIG. 3.

Il s'agit d'un cylindre dégazeur *d* suivi d'un récepteur renflé *r*; un épi *e* permet, dans la position de distillation (fig. 3) de retenir la substance à distiller au voisinage du réfrigérant *c*, l'ensemble étant légèrement incliné vers l'avant. On recueille le produit condensé sur le réfrigérant lui-même dans le cas d'une sublimation; s'il s'agit d'un corps liquéfiable, on règle la température de condensation pour qu'il coule le long du réfrigérant pour se rassembler à la partie inférieure d'où il s'écoule en *r* dans une petite cupule formée d'un fond de tube à essais. La *dégazéification* se fait en inclinant tout l'ensemble vers la verticale (fig. 3).

Le chauffage est assuré par un four transparent F, en Pyrex, permettant de suivre facilement la marche de l'opération et constitué par trois manchons emboîtés es uns dans les autres, maintenus écartés par de petits pieds soudés. Le manchon

central est entouré d'une résistance boudinée de 400 watts. Les manchons sont soudés vers l'arrière à trois tubes concentriques permettant le passage du thermomètre. La fermeture est assurée par un carton d'amiante découpé *a*.

L'appareil A ne possède qu'un seul rodage, il est d'un nettoyage facile et d'un prix très bas (\*).

TYPE B (fig. 4 et 5).

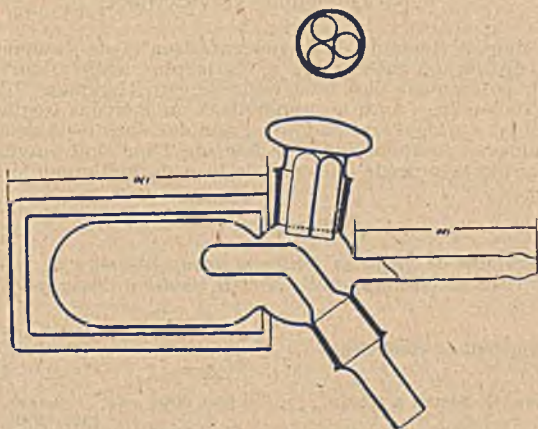
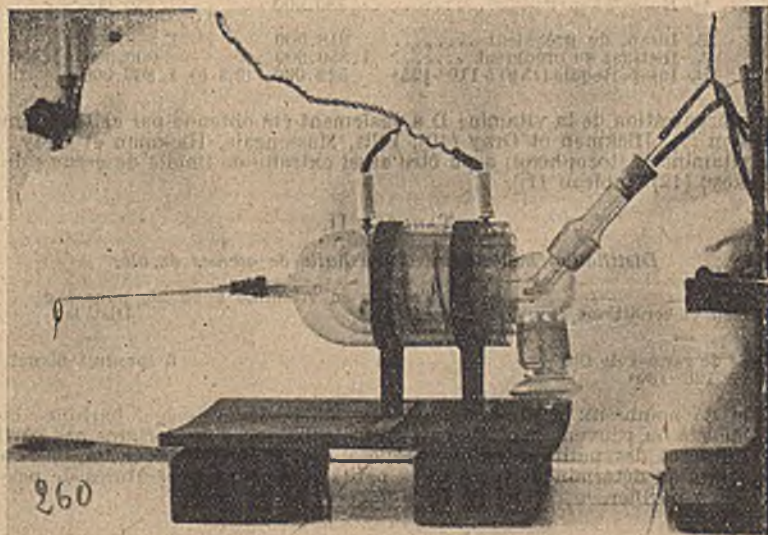


Fig. 4 (type B).



L'appareil B est identique à l'appareil A, mais de dimensions un peu plus grandes. Il est muni d'un récepteur rotatif permettant de séparer trois fractions. Il comporte deux rodages fig. 5.

On peut aussi utiliser l'appareil B' qui ne se distingue de l'appareil B que par les positions interchangeables du condenseur et de la prise de vide.

*Obtention et mesure du vide.* — Nous utilisons pour le vide primaire une pompe à palettes et pour le vide secondaire une trompe à diffusion de vapeur de mercure

(\* Les types A, B et B' sont construits par Prolabo à Paris.

(E. C. M. 20 de la C<sup>o</sup> Générale de Radiologie). Pour la mesure continue des grands vides, le micromanomètre thermique de la même marque complète les tubes témoins à décharge qui, employés seuls, sont insuffisants. Nous n'utilisons pas, en général, de piège à air liquide et la pression d'utilisation pratique de notre appareillage est de l'ordre de 1/1000 à 1/100 de mm de mercure.

#### V. — QUELQUES APPLICATIONS.

C'est surtout dans le domaine de la concentration et de l'isolement de la vitamine A que la distillation moléculaire a été le plus utilisée, surtout à l'échelle industrielle (voir notamment Carr et Jewell, *loc. cit.*, Hickman (7), Lovern, Mead et Morton (8). Nous-mêmes avec les appareils A ou B avons fréquemment distillé diverses huiles dont on trouvera quelques exemples dans le tableau I. On remarquera que les huiles et insaponifiables de foies de Thon sont en général plus difficiles à concentrer par ce procédé que ceux de foies de Flétan ou de Requin.

TABLEAU I.

*Distillation moléculaire de quelques huiles et insaponifiables de foies de Poissons depuis octobre 1942 avec les appareils A et B (toutes à 20 baryes = 0,015 mm de mercure).*

Date	Appareil et conditions	Teneurs en U.I. de vitamine A par gramme		
		Départ	Distillat	Résidu
21-10-42	A. Insap. G. Flétan à 120°.....	550.000	env. 3.000.000 (92,5 0/0)	4 0/0
12-11-42	A. Insap. Bonite 1939 à 130°....	680.000	C. P. 1.053.000 spectre 1.000.000	
24- 1-43	A. Huile Flétan 1938 .....	150.000	625.000	
3- 2-43	A. Insap. Thon. M. de 126° à 136°.	1.283.000	984.000	
23- 1-43	A. Insap. G. Flétan à 120°.....	550.000	900.000	
15- 4-43	B. Huile Thon P. ....	330.000	270.000	
	B. Insap. du précédent .....	918.000	294.000	366.600
	A. Distillat du précédent .....	1.350.000	1.350.000	
	B. Insap. Requin (15 g) à 110°-125°	522.000	(3,5 g) 1.300.000	1.400.000

La concentration de la vitamine D a également été obtenue par cette technique [Hickman (7), Hickman et Gray (10), Bills, Massengale, Hickman et Gray (11).

La vitamine E (tocophérol) a pu être aussi extraite de l'huile de germes de blé (Bomskov) (12) (tableau II)].

TABLEAU II.

*Distillation moléculaire d'une huile de germes de blé.*

Appareil et conditions	Teneurs en vitamine E en mg pour 1 g	
	Départ	Distillat
B. Huile de germes de Blé à 120°-130°	1,4	5 (produit blanc)

Enfin de nombreux produits industriels, huiles de graissage, parfums, etc..., ont bénéficié ou peuvent bénéficier de cette technique dans certains cas particuliers. L'intérêt des petits appareils proposés est alors de guider les opérations industrielles en déterminant sur de très petits essais les températures de passage des corps à purifier.

(1) BRONSTED et HEVESY, *Phil. Mag.*, 1922, 43, 31. — (2) BUNCH, *Proc. Roy. Soc.*, 1929, 123 A., 271; *Brit. Patents* 303.078 et 303.079 (septembre 1927) et U. S. Patents 1.955.321, (avril 1934). — (3) WASHBURN, BRUON et HICKS, *Bur. Standards J. Research.*, 1929, 2, 467. — (4) WATERMAN et ELSBACH, *Chem. Weekblad*, 1929, 26, 969. — (5) CARR et JEWELL, *Nature*, 1933, 131, 92. — (6) HICKMAN, *Ind. and Eng. Ch.*, 1937, 29, 968. — (7) HICKMAN, *Ind. and Eng. Ch.*, 1937, 29, 1107. — (8) FAWCETT, *Kolloid Zeitschr.*, 1939, 86, 34. — (9) LOVERN, MEAD et MORTON, *Biochem. J.*, 1938, 33, 328. — (10) HICKMAN et GRAY, *Ind. and Eng. Chem.*, 1938, 30, 796. — (11) BILLS, MASSENGALE, HICKMAN et GRAY, *Jl of biol. Chem.*, 123 (reports). — (12) BOMSKOV, *Arch. exp. Pathol. Pharmak.*, 1938, 190, 627. FEUILLETS 263 à 266

N° 60. — L'empêchement stérique et l'action des composés organo-magnésiens sur les chlorures d'acides; par MM. G. VAVON et J. DÉCOMBE (13.7.43).

Etude de la préparation des cétones par action limitée des magnésiens sur les chlorures d'acides (molécule à molécule). Le rendement augmente avec l'encombrement de la molécule au voisinage de la fonction à créer, à moins que le radical du magnésien ne passe facilement à l'état de carbure éthylnique (cas de l'isopropyle). En opposant le chlorure d'isobutyryle aux magnésiens de différents halogénures, les rendements en cétone sont de : 7,6 0/0 avec le chlorure de méthyle, 12,7 0/0 avec le chlorure de *n*-propyle, 6 0/0 avec le chlorure d'isopropyle, 35 0/0 avec le chlorure de tertiaire-butyle, 21 0/0 avec le bromure de phényle, 63 0/0 avec l'ortho-bromanisole, 76 0/0 avec l' $\alpha$ -bromo-naphtalène, 61 0/0 avec le 9-bromo-phénanthrène; le chlorure d'*o*-méthyl-benzoyle opposé au magnésien de l'*o*-bromo-toluène a donné 65 0/0 de 2,2'-diméthylbenzophénone.

### Généralités.

On sait que deux molécules d'un composé organo-magnésien se condensent avec une molécule de chlorure d'acide pour donner un alcool tertiaire. Si la réaction pouvait être limitée à une seule molécule de magnésien, on obtiendrait une cétone, soit directement, soit au moment de la décomposition par l'eau du produit d'addition.

On a souvent essayé de réaliser cette réaction limitée, mais il n'a pas été possible de mettre au point une méthode générale de préparation des cétones par cette voie. Toutefois, il convient de signaler les faits suivants observés au cours de ces tentatives :

1° La naphtyl-phényl-cétone a été obtenue par Acrée (1) puis par Schœpfle (2) en faisant agir le bromure d' $\alpha$ -naphtyl-magnésium sur le chlorure de benzoyle. Les auteurs, qui n'indiquent pas de rendements, signalent que la séparation de la cétone et du carbinoïl simultanément formés est laborieuse;

2° Bachmann et Miller (3) ont isolé la 9-phénanthryl-phényl-cétone et la 9-fluoryl-méthyl-cétone en faisant agir respectivement les bromures de 9-phénanthryl- et de 9-fluoryl-magnésium sur les chlorures de benzoyle et d'acétyle; ils n'indiquent pas non plus de rendements;

3° La 9-phénanthryl-méthyl-cétone a été préparée par Bachmann (4) d'une manière analogue, avec un rendement de 35 0/0 en produit brut;

4° D'après Darzens et Rost (5) les chlorures des acides hexahydrobenzoïques se prêtent assez bien à la synthèse magnésienne des cétones correspondantes, qu'on peut obtenir avec des rendements variant de 40 à 60 0/0; mais pour les avoir purs, il faut les régénérer de leur semi-carbazone, ce qui rend l'opération coûteuse et fait tomber les rendements;

5° Enfin il faut faire une place tout à fait à part au cas des composés magnésiens dérivés du pyrrol qui fournissent les cétones correspondantes avec de bons rendements (6). Mais il semble s'agir ici d'une propriété tout à fait spécifique du noyau pyrrolique, puisque la réaction n'a pu être généralisée.

Il résulte d'un certain nombre d'expériences que nous avons faites en vue de préparer quelques cétones par cette voie que, même en opérant à très basse température et en versant le magnésien dans le chlorure d'acide, de façon que celui-ci ne se trouve jamais en présence d'un excès de celui-là, il est pratiquement impossible, dans la plupart des cas, d'éviter la formation d'une quantité plus ou moins grande d'alcool tertiaire. Celui-ci réagit à son tour sur le chlorure d'acide, de sorte que l'on obtient finalement un mélange complexe dont les constituants, quoique possédant des points d'ébullition souvent fort différents, s'entraînent mutuellement à la distillation. A titre d'exemple, nous indiquerons que le produit de la réaction de l'iode de méthyl-magnésien sur le chlorure d'isobutyryle bout de 70° à 158° sans point fixe et que celui de la réaction de l'iode de méthyl-magnésium sur le chlorure d'hexahydrobenzoïle bout de 70° à 90° sous 13 mm.

Il y avait cependant des raisons de penser que cette réaction était susceptible, dans un certain nombre de cas particuliers, d'applications intéressantes. Ce sont ceux pour lesquels la vitesse de réaction de l'organo-magnésien sur la cétone susceptible de se former est faible par rapport à celle du même magnésien sur le chlorure d'acide mis en œuvre.

Il est bien connu, en effet, qu'il existe un assez grand nombre de cétone dont la réactivité se trouve réduite au point même que le groupement fonctionnel est masqué à ses réactifs ordinaires. Telles sont, par exemple, la 2.4.2'-triméthylbenzophénone et la dipseudobutylcétone dont l'oximation n'a pu être réalisée (7). Dans ce domaine, les études systématiques faites par l'un de nous et ses collaborateurs (8) ont établi que la vitesse d'oximation des cétones diminue beaucoup quand augmentent les ramifications de la molécule au voisinage de la fonction. Dans un autre domaine, M<sup>me</sup> Ramart (9) a montré que la pinacoline réagit sur le bromure de phényl-magnésium pour donner 60 0/0 d'alcool tertiaire, tandis que la méthyl-pinacoline n'en donne que 20 0/0 et que la diméthylpinacoline ne réagit pas du tout.

Tous ces faits, aujourd'hui bien établis, sont liés à la notion d'empêchement stérique, comme l'a souligné l'un de nous dans l'article qu'il a consacré à ce sujet dans le traité de Chimie organique de Grignard (10).

Pour étudier, dans cet esprit, l'action des chlorures d'acides sur les combinaisons organo-magnésiennes, nous avons opposé successivement le chlorure d'isobutyryle à des magnésiens de dérivés halogénés de plus en plus encombrés : chlorure de méthyle, chlorure de *n*-propyle, chlorure d'iso-propyle, chlorure de pseudo-butyle et bromure d'ortho-tolyle (le magnésien du chlorure d'ortho-tolyle ne se fait pas).

#### Mode opératoire.

Un volume connu d'une solution approximativement normale d'un composé organo-magnésien, préalablement titrée à l'iode, est versé goutte à goutte, à  $-15^{\circ}$ , dans la quantité équimoléculaire de chlorure d'acide en solution normale dans l'éther. Un dispositif convenable permet d'effectuer ces opérations en atmosphère d'azote pur et sec. On observe la formation d'un précipité blanc. A la fin de la condensation, deux prélèvements effectués dans la couche étherée surnageante permettent de déterminer respectivement la quantité de réactif magnésien et la quantité de chlorure d'acide qui n'ont pas réagi. On décompose par l'eau. Puis dans la solution étherée soigneusement décantée et amenée à un volume connu on effectue des prélèvements pour doser : d'une part, la cétone au moyen du chlorhydrate d'hydroxylamine, d'autre part, l'éther-sel formé au moyen d'une saponification alcaline. En déduisant par différence la quantité de carbinol on peut établir de la sorte un bilan complet de la réaction.

Lorsque l'encombrement au voisinage du carbonyle de la cétone qui a pris naissance augmente, l'oximation devient plus difficile et le dosage présente de ce chef une valeur moins certaine, car, ainsi que l'a montré Anziani (11), le réactif subit, sous l'action prolongée de la température, une auto-destruction lente qui peut devenir prépondérante dans le cas d'une oximation trop paresseuse. Les résultats ne peuvent être retenus que pour des opérations s'effectuant à une température ne dépassant pas  $40^{\circ}$  et ne durant pas plus d'une cinquantaine d'heures. Dans les autres cas, il faut isoler la cétone par distillation du produit brut de la réaction. Or ce sont justement, ainsi que nous allons le voir, ceux qui correspondent en général à des rendements élevés et par conséquent à des rectifications faciles.

#### RÉSULTATS.

Le tableau suivant indique les rendements en cétone obtenus à partir du chlorure d'isobutyryle avec les magnésiens des différents halogénures :

$\text{CICH}_3$ 7,6	$\text{CIC}_2\text{H}_5$ , <i>n</i> 12,7	$\text{CIC}_2\text{H}_5$ , iso 6	$\text{CIC}_2\text{H}_5$ , <i>ps</i> 35	$\text{Br-CH}_2\text{-CH}_2$ , ortho 67
------------------------	---	-------------------------------------	--	--

Il présente une anomalie dans la valeur inattendue, *a priori* pour le chlorure d'isopropyle, qui aurait dû donner un résultat compris entre celui du chlorure de *n*-propyle et celui du chlorure de pseudo-butyle. Mais il se produit dans ce cas une réaction anormale bien connue, qui est l'action réductrice du magnésien sur la cétone formée. Stas (12) signale que dans l'action de l'iode d'isopropyl-magnésium sur la di-isopropylcétone (qui est précisément celle qui se forme dans le premier stade de la réaction en question), il n'a pu isoler que l'alcool secondaire de réduction, le radical du magnésien passant à l'état de propylène. De son côté M<sup>me</sup> Ramart (13) a constaté le même phénomène en faisant agir l'iode d'isopropyl-magnésium sur la triméthyl-acétophénone.

L'examen plus approfondi de ces réactions, dites « anormales », montre qu'elles se produisent chaque fois que la cétone est très ramifiée au voisinage de la fonction. Le magnésien éprouvant de la difficulté pour se placer sur la molécule antagoniste, de deux choses l'une : ou la réaction n'a pas lieu, ou le radical du magnésien cède quand il le peut de l'hydrogène à la fonction cétone qui se transforme en alcool secondaire, tandis qu'il passe lui-même à l'état de carbure éthylnique. On sait que ce phénomène est très marqué dans le cas de l'isopropyl, il l'est moins pour le pseudo-butyl et devient impossible pour le radical phényl ou tolyl.

Ces remarques étant faites, on constate qu'avec les organo-magnésiens des 4 radicaux : méthyl, *n*-propyl, pseudo-butyl, ortho-tolyl, le rendement en cétone croît dans le sens prévu par l'hypothèse de l'empêchement stérique. Ces résultats se trouvent encore confirmés par les applications que nous en avons faites à la préparation de quelques cétones.

#### Applications.

Au cours de l'étude précédente, nous avons isolé l'isopropyl-ortho-tolyl-cétone avec un rendement de 67 0/0 en produit pur distillé ( $E_b = 108^{\circ}\text{-}109^{\circ}$  sous 13 mm);



ce rendement est supérieur à celui obtenu par Senderens (14) en faisant passer un mélange de vapeurs d'acide isobutyrique et d'acide benzoïque sur de l'oxyde manganeux. Nous avons ensuite, à litre d'applications, étudié les condensations du chlorure d'isobutyryle avec les magnésiens des bromures de phényle, d'ortho-anisyle, d' $\alpha$ -naphtyle, de 9-phénanthryle et du chlorure d'ortho-méthyl-benzoyle avec le magnésien du chlorure d'ortho-tolyle.

La première de ces réactions a conduit, comme nous l'attendions, à cause du faible empêchement stérique, à un rendement médiocre en isobutyrophénone (21 0/0 de cétone dosée dans le milieu réactionnel, mais non isolable à l'état pur par simple distillation). D'autre part le radical phényle se situe normalement au point de vue de l'effet stérique, c'est-à-dire entre le radical *n*-propyle et le radical *ps*-butyle.

Les autres réactions nous ont permis de préparer dans de bonnes conditions et par simple rectification, les cétones suivantes, dont nous indiquons les rendements en produit pur isolé :

1° *o*-anisyl-isopropylcétone. — Rendement, 63 0/0; F = 97°-98°. On sait que la réaction de Friedel et Crafts appliquée à l'anisole conduit uniquement et avec des rendements médiocres au dérivé *p*-acidylé (15).

Analyse:  $C_{11}H_{14}O_2$  Calculé: H % = 7,86 C % = 74,15  
 Trouvé: H % = 7,64 C % = 73,96

Nous n'avons pas réussi à préparer l'oxime de cette cétone:

2°  $\alpha$ -naphtyl-isopropylcétone. — Rendement, 63 0/0; Eb = 171°-175° sous 13 mm. Cette cétone a déjà été isolée dans l'action du chlorure d'isobutyryle sur le naphthalène en présence de chlorure d'aluminium; mais la réaction fournit, avec de mauvais rendements, un mélange de dérivés  $\alpha$  et  $\beta$ , péniblement séparables au moyen de l'acide picrique (16). Son oxime a été préparée en chauffant pendant 50 heures à 40° le mélange de 1 molécule de cétone avec 2 molécules de chlorhydrate d'hydroxylamine et 1,1 molécule de soude, suivant la technique donnée par l'un de nous (*loc. cit.*). Le rendement n'a pas dépassé 64 0/0. Elle fond à 141°, mais après s'être reprise en masse le point de fusion s'abaisse à 125°-127°;

3° 9-phénanthryl-isopropylcétone. — Rendement, 61 0/0. Liquide extrêmement visqueux bouillant à 210°-215° sous 15 mm.

Analyse:  $C_{18}H_{16}O$  Calculé: H % = 6,45 C % = 87,10  
 Trouvé: H % = 6,30 C % = 87,55

Nous n'avons pas réussi à en préparer l'oxime;

4° *o,o*-diméthyl-benzophénone. — Rendement, 65 0/0; Eb = 175°-180° sous 13 mm; F = 71°. Grignard (17) avait déjà isolé cette cétone dans l'action du chlorure de cyanogène sur le bromure d'*o*-tolyle-magnésium et avait attiré l'attention sur la difficulté qu'on éprouve pour en faire l'oxime. Nous avons constaté que celle-ci se prépare bien par la méthode indiquée ci-dessus; elle fond à 105°.

### Conclusions.

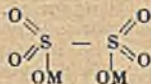
Les résultats que nous avons obtenus dans ce travail illustrent la théorie de l'empêchement stérique et montrent que celle-ci constitue une hypothèse de travail féconde qui permet de réaliser, dans certains cas, des synthèses qui seraient malaisées par d'autres voies. Telles sont, ici, celles de quelques cétones dont la constitution se trouve établie *ipso facto* et pour lesquelles la réaction des chlorures d'acides sur les combinaisons organo-magnésiennes remplace avantageusement les méthodes qui utilisent les composés organo-zinciques d'une préparation assez délicate, ou le chlorure d'aluminium qui conduit le plus souvent à des mélanges d'isomères et qui agit en maintes circonstances comme un agent de transposition ou même de désorganisation moléculaire.

(1) ACRÉE, *Ber.*, 1904, 37, 625. — (2) SCHOEPFLE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1922, 44, 188. — (3) BACHMANN et MILLER, *J. Am. Chem. Soc.* 1935, 57, 766. — (4) BACHMANN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, 56, 1363. — (5) DARZENS et ROST, *Comptes rendus*, 1911, 153, 773. — (6) B. ODDO, *Ber.*, 1910, 43, 1012, et *Ber.*, 1914, 47, 2427. — (7) SMITH, *Ber.*, 1911, 44, 4050; HALLER et BAUER, *Comptes rendus*, 1913, 156, 1294. — (8) VAVON et IVANOF, *Comptes rendus*, 1923, 177, 453; VAVON et ANZIANI, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 20. — (9) M<sup>me</sup> RAMART, *Comptes rendus*, 1912, 154, 710. — (10) *Traité de chimie organique de Grignard*, t. II, p. 851. Masson, Paris, 1936. — (11) ANZIANI, *Thèse de doctorat*, p. 72, Nancy, 1936. — (12) STAS, *Bull. Soc. Chim. Belge*, 1925, 34, 18. — (13) M<sup>me</sup> RAMART, *Comptes rendus*, 1910, 150, 1058. — (14) SENDERENS, *Comptes rendus*, 1911, 91, 152. — (15) GABRIEL, *Ber.*, 1889, 22, 1132 et V. AUWERS, *Lieb. Ann.*, 1914, 408, 250. — (16) ROUSSET, *Bull. Soc. Chim.* (3), 1896, 15, 58 et STÖBB, *Lieb. Ann.*, 1912, 95, 390. — (17) GRIGNARD, BELLET et COURTOT, *Ann. Chim.* (9), 1919, 12, 381.

N° 61. — Sur la structure des dithionates métalliques. Modes de vibration et spectres d'absorption infrarouges; par MM. Cl. DUVAL et J. LECOMTE (10.7.43).

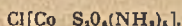
Les spectres d'absorption infrarouges, obtenus avec la méthode des poudres et suivant la technique habituelle, pour 13 dithionates métalliques (simples ou complexes) conduisent à confirmer la formule double  $S_2O_4$ , en accord avec les résultats d'autres méthodes physiques ou physico-chimiques. Nous trouvons que l'ion  $S_2O_4$  doit posséder une structure très symétrique avec, en particulier, un axe de symétrie ternaire, mais notre analyse, tout en montrant que le problème est soluble de cette manière, indique que les résultats expérimentaux ne sont pas capables actuellement de permettre un choix absolument certain entre les deux modèles moléculaires possibles (les atomes d'oxygène de l'un des groupements  $SO_2$  pouvant être en face de ceux de l'autre groupement, ou bien tomber dans les intervalles présentés par ceux de l'autre groupement). Par contre, il s'établit nettement que chaque groupement  $SO_2$  possède une structure pyramidale symétrique, les trois atomes d'oxygène se montrant indiscernables les uns des autres. Il existe, par suite, une résonance entre les valences des trois atomes d'oxygène, attachés à chaque atome de soufre, ce qui doit conduire à modifier la formule généralement admise dans les sels, et dans laquelle apparaissent, pour chaque groupement  $SO_2$ , deux « doubles liaisons » et une « simple liaison ».

Les dithionates métalliques répondent à la formule  $S_2O_4M$ , et la formule minérale qui leur est généralement attribuée est :

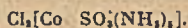


avec deux atomes de soufre hexavalent. Le terme hyposulfate, qui leur est quelquefois assigné, doit être complètement délaissé. Ces composés s'écartent tellement, par leurs propriétés chimiques et par leurs spectres, des autres sels  $S_nO_4M$ , que le terme *thionate* ne devrait pas non plus leur être appliqué; il est vrai, que de plus en plus les trithionates, tétrathionates... sont appelés des thionates vrais.

Kolbe (1) fut le seul à admettre, pour l'acide dithionique non isolable, la formule simple  $SO_3H$ , attendu que ce composé ne donne pas de sels acides. Par voie chimique, Baubigny (2) établit, à la suite d'une élégante analyse et par synthèse, la formule double et proposa le mot *disulfonate* pour dithionate. La méthode cryoscopique de Cornec (3) fut le premier procédé physico-chimique qui confirma cette formule double, puis Pascal (4) montra que les propriétés magnétiques des dithionates correspondent mieux avec le radical  $S_2O_4$ , qu'avec le radical  $SO_3$ . La formule d'Ostwald donne 27,4 à 25° pour la différence  $\lambda_{1022} - \lambda_{122}$ , relative à la conductivité équivalente du sel de sodium, ce qui semblerait plutôt s'accorder avec l'existence d'un ion trivalent. C'est alors que Siegbahn (5) d'une part, Huggins (6) d'autre part, ont établi par analyse aux rayons X la structure du sel de potassium anhydre qui est optiquement actif. Par leur méthode générale, R. et Cl. Duval (7) ont montré que l'acide dithionique, incorporé dans une cobaltipentammine donne un complexe de formule :



Si l'acide avait la formule simple, il aurait dû donner un corps de formule :



de composition centésimale nettement différente.

Enfin, Cornec et Muller (8), puis Muller (9), mesurant l'abaissement de la température d'eutexie d'un dithionate alcalin, confirment la formule symétrique.

Nous verrons qu'il en est de même au moyen du spectre de diffusion et de l'absorption infrarouge.

#### Préparation des substances.

Le dithionate de sodium  $S_2O_4Na_2 \cdot 2H_2O$  a été préparé en oxydant une liqueur de bisulfite de sodium par le bioxyde de manganèse pulvérulent en suspension dans l'eau.

Les dithionates de potassium, magnésium, manganèse, nickel, cobalt, cuivre, cadmium ont été obtenus par double décomposition effectuée, aussi exactement que possible, entre le sulfate métallique et le dithionate de baryum. Ce dernier résulte de la méthode de Gélis (10).

Le dithionate de cupri-tétrammine  $S_2O_8[Cu(NH_3)_4]$  de teinte violet foncé nous paraît être un sel nouveau, obtenu en précipitant la solution de dithionate de cuivre par l'ammoniaque.

On sait que tous les dithionates simples sont solubles dans l'eau; les seuls précipités insolubles appartiennent aux sels complexes du type purpuréo-cobaltique. Les autres sels utilisés sont décrits dans un travail de R. Duval (11).

### Résultats expérimentaux.

Les spectres d'absorption infrarouges des dithionates n'étaient pas encore connus jusqu'à présent, mais V. Sihoven (12) avait mesuré antérieurement les spectres de réflexion des dithionates de sodium, potassium et baryum. Pringsheim et Yost (13), pour une solution aqueuse du sel de sodium, donnent trois raies Raman vers 279, 709 et 1090  $cm^{-1}$ . M. J. P. Mathieu a bien voulu reprendre cette détermination, au Laboratoire des Recherches physiques, ce qui lui a permis de confirmer les résultats précédents et d'indiquer, en plus, que les trois seules raies Raman du spectre se présentaient comme polarisées.

Nous avons appliqué aux dithionates la même technique qui nous sert depuis plusieurs années pour l'étude des corps à l'état de poudres entre 525 à 1600  $cm^{-1}$  environ (14 et 15). Dans cet intervalle spectral, tous les dithionates possèdent en commun cinq régions principales d'absorption:

Vers 520, 580, 985, 1200 et 1500-1600  $cm^{-1}$  (Tableau des résultats, fig. 1).

DITHIONATES		500	1000	1500	$cm^{-1}$
$S_2O_8Na_2$	IR abs				
	IR réfl				
	Ra				
$S_2O_8Mg$					
$S_2O_8K_2$	abs				
	réfl				
$S_2O_8Mn$					
$S_2O_8Co$					
$S_2O_8Ni$					
$S_2O_8Cu$					
$S_2O_8Cd$					
$S_2O_8Ba$	abs				
	réfl				
$S_2O_8[CoCl(NH_3)_5]$					
$S_2O_8[CoHCO_2(NH_3)_5]$					
$S_2O_8[CoS_2O_4(NH_3)_5]$					
$S_2O_8[Cu(NH_3)_4]$					

Fig. 1. — Positions et intensités des maxima d'absorption des dithionates.

Il est donc logique de les attribuer à l'ion  $S_2O_8$ . Par réflexion, Sihoven donne d'ailleurs des fréquences du même ordre, sauf pour celles aux environs de 1500-1600  $cm^{-1}$  qui manquent complètement.

On observe, de plus, pour quelques dithionates, un maximum d'absorption, d'intensité variable, vers 1090  $cm^{-1}$ . Nous devons l'attribuer à la présence de faibles quantités de sulfate, qui se sont produites, soit au moment de la préparation, soit plus vraisemblablement au cours du temps. Cette bande, qui manque complètement pour les dithionates de Na, K, Ni et Ba, permettrait de doser la proportion de dithionate transformé, ce diagnostic étant fort sensible.

Dans les cobaltammines, où entre l'ion  $S_2O_8$ , se présente vers 840  $cm^{-1}$  une région supplémentaire d'absorption. Elle correspond à une bande caractéristique des pentammines, ainsi qu'il ressort d'une étude en cours sur ces composés.

### Modèles moléculaires pour l'ion $S_2O_8$ .

La formule simple  $SO_4$  ne saurait être admise, car, d'une part, le nombre total de quatre vibrations distinctes (à la fois pour une configuration plane ou pyra-

midale) se montre largement dépassé, et, d'autre part, la concordance que l'on prévoit entre les bandes d'absorption et les raies de diffusion se trouve, au contraire, remplacée par une alternance. Nous devons donc, en conformité avec les conclusions de l'introduction, déduites de méthodes entièrement différentes, adopter une formule double multiple  $(SO_2)_n$  pour l'ion des dithionates métalliques.

Un modèle moléculaire à 8 masses vibrantes peut posséder au maximum 18 modes de vibration distincts. Or, si l'on examine les spectres infrarouges et Raman, on voit immédiatement que ce nombre n'est pas atteint à beaucoup près. Pour l'absorption, on pourrait penser que les modes de vibration, qui manquent, se placent en dehors de notre région spectrale vers de plus basses fréquences; mais cette conception ne se montre pas soutenable avec le spectre de diffusion, qui apparaît particulièrement pauvre en raies. Nous devons donc admettre l'existence de conditions spéciales pour la symétrie de la molécule.

Cette symétrie est certainement élevée, car on observe une alternance entre les fréquences données par absorption, d'une part, et par diffusion, d'autre part. Par ailleurs, les résultats de recherches antérieures (15) indiquent que le groupement  $SO_2$  possède, dans beaucoup de sels métalliques, une structure pyramidale symétrique. Ces considérations nous amènent à éliminer toutes les structures ne possédant pas un axe de symétrie ternaire.

Dès lors, l'ion  $S_2O_6$  se présente comme composé de deux groupements  $SO_3$ , réunis par un axe de symétrie ternaire  $C_3$ . Deux cas peuvent se présenter :

a) Les atomes d'oxygène appartenant aux deux groupements  $SO_3$  sont en regard les uns des autres. En plus de  $C_3$ , les éléments de symétrie comprennent deux axes binaires  $C_2$  et  $C_2$ , perpendiculaires à  $C_3$  et formant un plan de symétrie  $\sigma_x$ , perpendiculaire à  $C_3$  (symétrie  $D_{3h}$ ). La figure 2 (a) indique, d'une part, la projection sur un plan perpendiculaire à l'axe ternaire et, d'autre part, une vue en perspective;

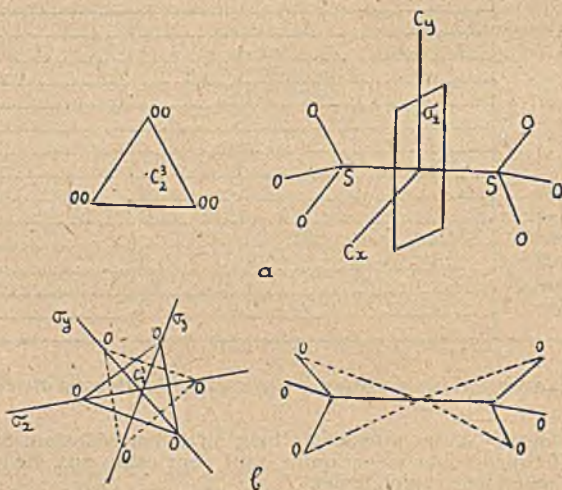


Fig. 2. — a, projection sur un plan perpendiculaire à l'axe ternaire et éléments de symétrie de l'ion  $S_2O_6$ , avec la symétrie  $D_{3h}$ .

b, projection sur un plan perpendiculaire à l'axe ternaire et vue en perspective de l'ion  $S_2O_6$ , avec la symétrie  $D_{3d}$ .

b) Chaque atome d'un des groupements  $SO_3$  se trouve en face d'un vide, relativement à l'autre groupement. Autrement dit, ceux-ci sont tournés l'un par rapport à l'autre de  $60^\circ$  autour de  $C_3$ . En plus de cet axe ternaire, il existe un centre de symétrie  $i$  et trois plans de symétrie  $\sigma$ , passant par l'axe ternaire (symétrie  $D_{3d}$  (fig. 2 b).

En nous inspirant d'un travail de Bartholomé et Karweil (16), sur une molécule analogue (éthane), nous arrivons aux types de vibration suivants :

Symétrie $D_{3h}$	type de vibration	Éléments de symétrie				Activité		Nombre
		$C_3^2$	$\sigma_x$	$\sigma_y$	$C_2$	Ra	IR	
	$A_1'$	s	s	s	s	$\rho$	la	3
	$A_2''$	s	as	as	s	v	ia	1
	$A_2'$	s	s	s	as	v	ia	0
	$A_2''$	s	as	as	as	v	$M_x$	2
	$E'$	e	e	s	e	dp	$M_z$	3
	$E''$	e	e	as	e	dp	ia	3

Symétrie $D_{3d}$	type de vibration	Éléments de symétrie			Activité		Nombre
		$C_3^2$	$\sigma_v$	i			
	$A_{1g}$	s	s	s	$\rho$	la	3
	$A_{1u}$	s	as	as	v	ia	0
	$A_{2g}$	s	as	s	v	ia	1
	$A_{2u}$	s	s	as	v	$M_x$	2
	$E_g$	e	s	s	dp	ia	3
	$E_u$	e	s	as	v	$M_z$	3

Après avoir donné la manière d'obtenir les modes de vibration correspondant, pour l'ion  $S_2O_4$ , à ces différentes clauses, nous reviendrons sur ces tableaux pour voir s'il est possible de choisir, entre les deux modèles moléculaires indiqués.

### Modes de vibration de l'ion $S_2O_4$ .

L'établissement des modes de vibration est le même qu'il s'agisse des symétries  $D_{3h}$  ou  $D_{3d}$ : seules les règles de sélection varieront, comme nous venons de l'indiquer. Nous avons représenté ces mouvements dans la figure 3 sans faire d'hypothèse particulière sur la situation respective des deux groupements  $SO_2$ . Nous partirons d'une molécule plus simple, du type de l'ion oxalique, que nous avons étudiée antérieurement (fig. 4). En passant du modèle  $X_2O_4$  au modèle  $X_2O_3$ , restent simples, les modes de vibration :

$$\text{avec } \begin{cases} D_{3h} & \text{du type } A_1' \\ D_{3d} & \text{---} \\ & A_{1g} \end{cases} \quad \begin{matrix} \nu_1 & \nu_8 \\ A''_g & \\ A_{1u} & \end{matrix} \quad \begin{matrix} \nu_7 \\ A''_1 \\ A_{1g} \end{matrix}$$

Par contre, dans les autres mouvements qui suivent, parmi les trois atomes de chaque groupement  $SO_2$ , deux d'entre eux peuvent ne pas vibrer en phase avec le dernier. Il existe deux possibilités pour ce mouvement, que l'on ne peut pas séparer, les trois atomes d'oxygène étant supposés indiscernables entre eux (voir ci-dessous), ce qui conduit à six vibrations doubles dégénérées, antisymétriques par rapport à l'axe  $C_2^z$ :

$$\text{avec } \begin{cases} D_{3h} & \text{du type } E' \\ D_{3d} & \text{---} \\ & E_u \end{cases} \quad \begin{matrix} \nu_9 & \nu_{10} & \nu_{11} \\ E'' & \\ E_g & \end{matrix} \quad \begin{matrix} \nu_8 & \nu_{10} & \nu_{11} \\ E'' & \\ E_g & \end{matrix}$$

Dans la figure 3, ces vibrations dégénérées, sont représentées d'une manière tout à fait schématique en choisissant seulement l'un des mouvements possibles. Pour avoir la vibration réelle il faudrait combiner ce mouvement avec l'autre. Au total, on retrouve bien 18 vibrations pour le modèle  $X_2O_4$ , mais 12 seulement sont distincts.

Pour identifier des modes de vibration avec les fréquences observées, on peut partir des remarques suivantes:  $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$  représentent des vibrations de valence des groupements  $SO_2$  (en phase ou en opposition de phase). Ce sont donc les fréquences les plus élevées observées. Par analogie avec les résultats d'autres molécules, les fréquences de  $\nu_1$  et  $\nu_2$  sont plus basses que celles de  $\nu_3$  et  $\nu_4$ .

$$\nu_1 \sim 990 \quad \nu_2 \sim 1095 \quad \nu_3 \sim 1200 \quad \nu_4 \text{ ? , cm}^{-1}$$

Les vibrations de déformation du même groupement  $SO_2$  sont représentées par  $\nu_5$  et  $\nu_6$  (en phase ou en opposition de phase):

$$\nu_5 \sim 575 \quad \nu_6 \sim 710 \quad \text{cm}^{-1}$$

$\nu_2$  et  $\nu_4$  donnent bien, comme l'on pouvait s'y attendre, des raies Raman polarisées.

Les autres modes de vibration représentent des mouvements de toute la molécule. Mais, au lieu des cinq fréquences attendues, —  $\nu_7$  étant interdit dans la diffusion et dans l'absorption pour les deux modèles, — nous n'en connaissons que deux. La raie Raman polarisée à  $280 \text{ cm}^{-1}$  pour le dithionate de sodium s'accorde sûrement avec la vibration  $\nu_4$ . La fréquence infrarouge  $515 \text{ cm}^{-1}$  peut représenter  $\nu_8$  ou  $\nu_{11}$ , mais probablement plutôt  $\nu_{11}$ . Par suite  $\nu_9$ ,  $\nu_{10}$ ,  $\nu_{12}$ , qui manquent alors, sont à chercher vers des fréquences basses.

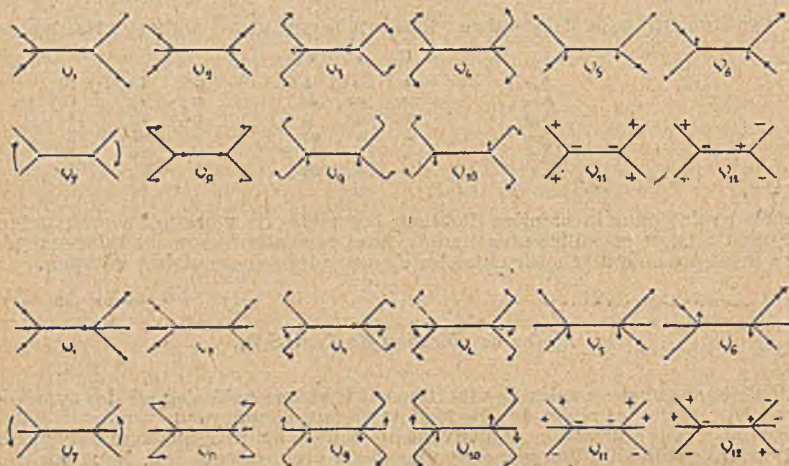


Fig. 3. — En haut : modes de vibration de l'ion oxalique  $\text{OOC-COO}$  ;  
En bas : modes de vibration de l'ion  $\text{S}_2\text{O}_4$ .

Nous nous trouvons ainsi avoir identifié, avec des modes de vibration, la totalité des fréquences observées dans l'absorption et dans la diffusion, à l'exception toutefois d'une région d'absorption forte ou assez forte vers  $1600 \text{ cm}^{-1}$ . Elle ne représente pas, à notre avis, une vibration fondamentale, et d'ailleurs elle ne se retrouve pas dans les spectres de réflexion de Sihoven. Aucun harmonique ne tombe dans cette zone, de sorte que nous devons l'attribuer à des fréquences de combinaison. On peut prendre, par exemple :

$$\begin{aligned} & 990 + 575 = 1565 \text{ cm}^{-1} \\ \text{ou : } & 1096 + 515 = 1610 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

La première explication conduit à une fréquence un peu faible. Nous pensons que, suivant les règles de sélection que nous envisagerons plus loin, la deuxième peut seule convenir. Elle fournit d'ailleurs une meilleure concordance avec l'expérience.

#### Choix entre les deux modèles possibles pour l'ion $\text{S}_2\text{O}_4$ .

D'après les tableaux donnés plus haut, nous allons indiquer d'abord les différences que l'on peut attendre dans les spectres de diffusion et d'absorption, suivant que la symétrie est  $D_{2h}$  ou  $D_{3d}$ .

Vibrations simples du type A : aucun changement pour  $D_{2h}$  ou  $D_{3d}$ .

Vibrations dégénérées :

$$\begin{aligned} D_{2h}, \text{ type } E'' \text{ ou } D_{3d}, \text{ type } E_g, & \text{ pas de changement} \\ D_{2h}, \text{ — } E' : dp, M_{\perp}, & \text{ ou } D_{3d}, \text{ type } E_u : \nu, M_{\perp}. \end{aligned}$$

La seule modification consiste ainsi en ce que les vibrations dégénérées du type  $E'$  ou  $E_u$ , qui se correspondent, et qui sont actives dans l'infrarouge, peuvent apparaître dans la diffusion pour la symétrie  $D_{2h}$ , alors qu'elles restent interdites pour la symétrie  $D_{3d}$ . Autrement dit, dans ce dernier cas, il doit exister une *alternance*

complète entre l'absorption et la diffusion, alors que dans l'autre, trois fréquences peuvent être communes. Comme nous trouvons une alternance, devons-nous conclure à la symétrie  $D_{3d}$ ? Nous pensons qu'il s'agit d'une probabilité mais non d'une certitude. En effet, de toutes manières, avec la symétrie  $D_{3h}$ , les trois raies Raman dépolarisées du type  $E'$  doivent rester faibles et, par suite, peuvent très bien ne pas être venues sur la plaque, d'autant plus que, comme nous l'avons vu, le spectre Raman ne comporte en tout que trois raies et aucune raie dépolarisée, alors que, de toutes manières, que l'on adopte l'un ou l'autre des symétries  $D_{3h}$  ou  $D_{3d}$ , nous devrions en trouver trois.

Notons qu'il serait possible, avec les règles de sélection des harmoniques, ou des fréquences de combinaison, de faire un choix entre les deux modèles moléculaires, et quoique nos mesures ne s'étendent pas dans la région convenable, il nous paraît intéressant d'indiquer les différences que l'on peut prévoir (1).

Avec la symétrie  $D_{3h}$  ou  $D_{3d}$ , tous les harmoniques pairs des vibrations du type  $A$  sont interdits dans l'absorption, alors que les harmoniques impairs se trouvent permis. Les différences apparaissent avec les vibrations dégénérées. Ainsi, avec  $D_{3h}$ , les harmoniques pairs et impairs de  $E'$  sont permis dans l'infrarouge, alors qu'avec  $D_{3d}$ , les harmoniques pairs de  $E_u$  (qui correspond à  $E'$ ), sont interdits. Pour plus de netteté, nous avons dressé le tableau suivant :

Vibrations simples	Symétrie $D_{3h}$	Symétrie $D_{3d}$	Remarques
Harmoniques pairs $2nA$ .	Interdits dans l'absorption.		pas de différences.
— impairs $(2n+1)A$ .	Permis dans l'absorption.		
Vibrations dégénérées.	Harmoniques pairs $2nE'$ et impairs $(2n+1)E'$ permis dans l'absorption.	harmoniques pairs $2nE_u$ interdits dans l'absorption harmoniques impairs $(2n+1)E_u$ permis.	différences
	Harmoniques pairs $2nE''$ permis dans l'absorption; harmoniques impairs $(2n+1)E''$ interdits dans l'absorption.	harmoniques pairs $2nE_g$ et impairs $(2n+1)E_g$ interdits dans l'absorption.	différences

C'est donc pour les harmoniques des vibrations dégénérées qu'il peut exister des différences entre les symétries  $D_{3h}$  et  $D_{3d}$ . D'une manière générale, avec le centre de symétrie de  $D_{3d}$ , le spectre infrarouge doit être moins riche en harmoniques que pour la symétrie  $D_{3h}$ . Nous avons attribué la vibration  $515\text{ cm}^{-1}$  au type  $E'$  ou  $E_u$ ; or,  $2 \times 515 = 1030\text{ cm}^{-1}$ , qui tombe dans notre région. Cette combinaison devrait être permise avec la symétrie  $D_{3h}$  et interdite avec la symétrie  $D_{3d}$ : mais cette fréquence se confond pratiquement avec la très forte région d'absorption vers  $990\text{ cm}^{-1}$ , de sorte que sa présence ou son absence ne peut établir, d'une manière certaine, quelle symétrie nous devons adopter pour l'ion  $S_2O_4$ .

(1) Lorsque l'on compare les fréquences des vibrations de l'ion oxalique avec celles de  $S_2O_4$ , ces dernières apparaissent toujours inférieures aux autres. Pour l'ion oxalique, nous avions donné:  $\nu_s$  370,  $\nu_{10}$  525-575,  $\nu_{11}$  660,  $\nu_{12}$  280-320  $\text{cm}^{-1}$ , ce qui indique un ordre de grandeur des mêmes vibrations pour  $S_2O_4$ .

(1) Nous rappellerons que l'on arrive facilement à cette sélection en effectuant le produit symbolique des symétries pour les différents éléments. Par exemple, pour l'harmonique  $2A_1$ :

$$\begin{array}{cccc} s & as & as & s \\ s & as & as & s \end{array}$$

Le produit est  $\begin{array}{cccc} s & s & s & s \end{array}$  dont la symétrie caractérise une vibration du type  $A_1$ ,

( $p, ia$ ). — Pour la combinaison  $A_1 + E'$ , on trouve :

$$\begin{array}{cccc} s & s & s & s \\ e & e & s & e \end{array}$$

Le produit est  $\begin{array}{cccc} e & e & s & e \end{array}$  qui caractérise une vibration du type  $E'$  ( $dp, M_1$ ).

Pour expliquer les bandes vers  $1600\text{ cm}^{-1}$ , nous avons proposé les combinaisons :

$$990 + 575 = 1565.$$

Symétrie  $D_{3h}$  : type  $A''_g$  et  $A''_g$  ; vibration résultante du type  $A''_g$  ( $p, 1a$ ).  
 $D_{3d}$   $A_{1u}$  et  $A_{1u}$  — —  $A_{1g}$  ( $p, 1a$ )

$$\text{ou } 1095 + 515 = 1610.$$

Symétrie  $D_{3h}$  : type  $A'_g$  et  $E'_g$  ; vibration résultante du type  $E'_g$  ( $dp, M_1$ ).  
 $D_{3d}$   $A_{1g}$  et  $E_u$  — —  $E_u$  ( $v, M_1$ ).

Dans l'hypothèse de l'une ou de l'autre symétrie, la première combinaison est interdite et la deuxième combinaison est permise dans l'absorption.

Indiquons rapidement une comparaison entre ces conclusions et celles que fournit une étude par les rayons X (17).

Ceux-ci, comme nous l'avons mentionné, indiquent l'existence d'une formule double  $S_2O_3$ , avec un axe de symétrie ternaire, sur lequel se trouvent les atomes de soufre : résultat entièrement d'accord avec celui de l'absorption infrarouge et de la diffusion Raman. Avec les rayons X, on peut, de plus, placer les atomes métalliques dans le réseau et indiquer le nombre de molécules à la maille. Sur la question de savoir si les deux groupements  $SO_3$ , qui possèdent une structure pyramidale, sont tournés l'un par rapport à l'autre, ou bien si les atomes de l'un des groupements se trouvent en face de ceux de l'autre, tous les auteurs ne semblent pas entièrement d'accord, et d'ailleurs l'analyse pour l'interprétation des diagrammes de poudres, reste fort délicate. L'activité optique présentée par les sels alcalins et la symétrie hexagonale semblent pencher en faveur de la première hypothèse.

#### Structure du groupement $SO_3$ .

Quoique nous nous proposons de revenir, dans une publication ultérieure, sur la structure du groupement  $SO_3$ , lorsque nous aurons examiné les spectres d'absorption infrarouges de sulfonates et de sulfates métalliques, nous donnerons néanmoins quelques explications, sur l'état de la question.

Au cours de nombreuses études sur le groupement carboxyle dans les sels métalliques (15), nous avons établi qu'il existait une résonance entre les liaisons de deux atomes d'oxygène avec l'atome de carbone. On ne doit plus parler d'une structure dissymétrique  $C \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{smallmatrix}$ , mais d'une structure symétrique  $C \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{smallmatrix}$ . En par-

ticulier, nous avons montré que les forces de liaison reliant le carbone et chacun des atomes d'oxygène étaient comprises entre la valeur qu'elles possèdent pour une « simple » liaison C-O et une « double » liaison C = O.

Nous pensons que, pour le groupement  $SO_3$ , il doit en être encore de même, c'est-à-dire que les trois atomes d'oxygène reliés au soufre sont indiscernables. Il n'existe pas, ainsi qu'on l'écrit ordinairement dans les dithionates métalliques, deux atomes d'oxygène, reliés au soufre par une liaison S = O et un par une liaison S-O, dans chacun des groupements  $SO_3$ . En représentant la force de liaison correspondante par  $f_2$  dans le premier cas et par  $f_1$  dans le deuxième cas, et en considérant les trois atomes d'oxygène comme équivalents, chacun serait rattaché au soufre par une force  $\frac{2f_2 + f_1}{3}$ . Il y aurait, ici encore, résonance entre les liaisons des trois atomes

d'oxygène et de l'atome de soufre. Cette conception se montre d'ailleurs en accord avec les déterminations des rayons X, où il existe un axe de symétrie ternaire, et où les trois atomes d'oxygène se présentent comme indiscernables entre eux.

Actuellement, nous ne pouvons pas entrer dans des calculs, et nous devons nous contenter d'indications générales. Dans la molécule  $SO_3$ , angulaire et symétrique, les trois fréquences observées à 525, 1145 et  $1334\text{ cm}^{-1}$  conduisent, suivant les indications données dans la monographie de Kohlrausch sur l'effet Raman (t. 2, p. 132) à une force de liaison S = O de  $f_2 = 9,56 \cdot 10^8$  dynes/cm (avec un angle d'environ  $120^\circ$  et une constante s'opposant à la déformation de cet angle :  $2d = 1,60 \cdot 10^8$  dynes/cm).

En passant à l'hydrosulfite de sodium, les vibrations de valence propres à chaque groupement  $SO_3$  se placent entre 913 et  $1112\text{ cm}^{-1}$ , c'est-à-dire à des fréquences nettement plus basses que pour  $SO_3$ , ce qui indique immédiatement une diminution dans les forces de liaison entre S et O. (Si l'on avait une liaison S = O, on devrait retrouver les bandes dans la même région que  $SO_3$ .) En première approximation,

on peut s'attendre, pour les hydrosulfites à une force de liaison voisine de  $\frac{f_1 + f_2}{2}$ .



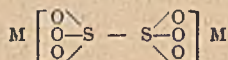
Considérant maintenant le groupement  $\text{SO}_2$  dans les dithionates, nous pensons encore que s'il existait une ou deux liaisons  $\text{S} = \text{O}$ , il devrait apparaître des fréquences de valence  $\text{S} = \text{O}$  au-dessus de  $1200 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui n'a pas lieu. De plus, comme  $\frac{2f_1 + f_2}{2}$  (force de liaison dans  $\text{S}_2\text{O}_4$ ) est supérieur à  $\frac{f_1 + f_2}{2}$  (force de liaison dans  $\text{S}_2\text{O}_5$ ), les fréquences de certaines bandes attribuables à des vibrations de valence des groupements  $\text{SO}_2$  ou  $\text{SO}_3$ , doivent, en première approximation, être supérieures, pour les dithionates, à celles des hydrosulfites, ce qui, du reste, se montre confirmé par l'expérience pour le sel de sodium (le seul dont on ait pu mesurer jusqu'ici les spectres d'absorption dans les deux cas).

Un autre argument très net en faveur de l'équivalence entre les liaisons du soufre et de l'oxygène dans les dithionates métalliques résulte des considérations de symétrie. Nous avons admis que, dans ce qui précède, les deux groupements  $\text{SO}_2$  possédaient un axe ternaire et, avec cette hypothèse seulement, il peut exister des vibrations doubles dégénérées. S'il en était autrement, les dégénérescences seraient levées et les 18 modes de vibration de l'ion  $\text{S}_2\text{O}_4$  deviendraient distincts. En conservant les seuls éléments de symétrie possibles (deux plans définissant un axe binaire) les deux groupements  $\text{SO}_2$  étant placés comme dans la symétrie  $D_{2d}$ : elles apparaîtraient, sauf trois, actives à la fois dans l'absorption et dans la diffusion. Si, au contraire, les deux groupements  $\text{SO}_2$  se présentaient comme tournés l'un par rapport à l'autre, ainsi que nous l'avons envisagé dans la symétrie  $D_{2d}$ , il n'existerait plus aucun élément de symétrie et toutes les vibrations donneraient lieu, à la fois, à des bandes infrarouges et à des raies Raman. Dans les deux hypothèses, on devrait donc trouver:

1° Une concordance entre l'absorption et la diffusion qui, comme nous l'avons vu, n'existe pas;

2° Un nombre de bandes infrarouges ou de raies Raman très supérieur à celui qui a été observé, même en admettant que, par suite de leur faiblesse, certaines bandes prévues puissent ne pas apparaître dans les spectres.

Pour ces raisons, il faut modifier la formule généralement admise pour les dithionates métalliques et écrire:



En terminant, il est intéressant de comparer la force de liaison S-S, dans les dithionates, avec celle que l'on trouve dans les thiosulfates et l'hydrosulfite de sodium. Dans ces calculs, nous avons admis que les groupements  $\text{SO}_2$  ou  $\text{SO}_3$  vibraient comme des masses uniques.

$(\text{SO}_2)$	$\longleftrightarrow$	$(\text{SO}_2)$	fréquence de la vibration	$\left\{ \begin{array}{l} 407 \text{ cm}^{-1} / \text{s-s} = 3,10^4 \text{ dynes/cm.} \\ 448 \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad 3,76 \end{array} \right.$
S	$\longleftrightarrow$	$(\text{SO}_2)$	— — —	
$(\text{SO}_2)$	$\longleftrightarrow$	$(\text{SO}_2)$	— — —	280 = 1,84

On arrive ainsi à la conclusion que l'écriture symbolique avec une « simple » liaison S-S se montre parfaitement justifiée.

Nous remercions M. Cabannes pour l'intérêt qu'il a porté à nos travaux et pour les facilités de tous ordres qu'il nous a données, M. J.-P. Mathieu pour le spectre Raman qu'il a mesuré à notre intention ainsi que M<sup>lle</sup> A. Delay pour son assistance dans l'enregistrement et le dépouillement des spectres.

#### Fréquences en $\text{cm}^{-1}$ des maxima d'absorption.

Dithionate de :

Na	513 (f)	582 (F)	985 (F)	1194 (F)	1571 (F)	
Mg	574 (F)	595 (f?)	981 (F)	1090 (f)	1186 (m)	1638 (F)
K	520 (F)	581 (F)	818 (ab)	985 (F)	1210 (F)	1356 (F)
Mn	583 (at)	989 (F)	1095 (F)	1210 (f)	1612 (F)	
Ni	565 (f?)	992 (F)	1027 (f?)	1212 (f)	1660 (F)	
Co	570 (f?)	800 (f?)	998 (F)	1100 (f)	1237 (F)	1638 (F)
Cu	576 (F)	596 (f?)	966 (f)	1090 (a)	1172 (f?)	1586 (F)
Cd	574 (F)	596 (f?)	992 (F)	1213 (F)	1625 (F)	
Ba	558 (F)	989 (F)	1194 (F)	1535 (F)		

Dithionate de dithionato-pentammine. 574 (F) 806 (m) 968 (F) 1169 (F) 1599 (F).

Dithionate purpureo. 569 (F) 844 (f?) 987 (m) 1106 (f) 1210 (F) 1644 (F).

Dithionate de cobalti-formo-pentammine. 574 (F) 715 (m) 796 (m) 838 (af) 972 (F) 1093 (F) 1612 (F).

(1) KOLBE, *J. Prakt. Chem.*, 1879, 29, 484. — (2) BAUBIGNY, *Comptes rendus*, 1909, 149, 735 et 858. — (3) CORNEC, *Ann. Chim. Phys.*, 1913, 29, 490. — (4) PASCAL, *Diamagnétisme et constitution chimique*, Paris, [Doin, 1925, p. 106; *Revue générale des Sciences*, 15 juillet 1923 — (5) SIEGBAHN, *Spectroscopy of X-Rays*, 1925. — (6) HUGGINS, *Phys. Rev.*, 1928, 31, 916. — (7) M<sup>me</sup> R. et Cl. DUVAL, *Comptes rendus*, 1930, 191, 843. — (8) CORNEC et MULLER, *Comptes rendus*, 1932, 194, 1735. — (9) MULLER, *Thèse*, Paris, 1937. — (10) GELIS, *Ann. Chim. Phys.*, 1862, 85, 222. — (11) M<sup>me</sup> R. DUVAL, *Thèse*, Paris, 1932. — (12) V. SIHOVEN, *Z. f. Phys.*, 1923, 20, 272; *Ann. Acad. Fennicae*, 1924, 20 A, pt 7. — (13) P. PRINGSHEIM et M. YOST, *Z. f. Phys.*, 1929, 58, 1. — (14) J. LECOMTE, *Comptes rendus*, 1933, 196, 1011; J. LECOMTE et P. LAMBERT, *Comptes rendus*, 1929, 189, 155; *Ann. Comb. Liq.*, 1931, n° 6, 1001; *Ann. de Phys.*, 1932, 18, 331; *Ibid.*, 1938, 10, 503; *Public. sc. et techn. Ministère d. l'Air*, Paris, Gauthier-Villars, n° 34, 1933 et n° 142, 1939. — (15) J. LECOMTE et R. FREY-MANN, *Bull. Soc. Chimique France*, 1941, 8, 601, 612, 622; Cl. DUVAL, J. LECOMTE et M<sup>me</sup> F. DOUVILLÉ, *Ann. de Phys.*, 1942, 17, 5; *Bull. Soc. Chimique France*, 1942, 9, 548; *Ibid.*, 1942, 9, 263; M<sup>me</sup> R. DUVAL et J. LECOMTE, *Comptes rendus*, 1941, 213, 1000; M<sup>me</sup> R. DUVAL, Cl. DUVAL et J. LECOMTE, *Comptes rendus*, 1942, 215, 525; Cl. DUVAL et J. LECOMTE, *Comptes rendus*, 1942, 215, 131; *Bull. Soc. Chimique France*, 1943, 10, 180 et sous presse... — (16) E. BARTHOLOMÉ et J. KARWEIL, *Z. phys. Chem. B.*, 1938, 38, 1. — (17) W. H. BARNES et G. V. HELWIG, *Can. J. Res.*, 1931, 4, 565; M. L. HUGGINS, *Amer. Min.*, 1931, 16, 580; G. HAGG, *Z. Kristall.*, 1932, 83, 265; G. V. HELWIG, *Z. Kristall.*, 1932, 83, 485; G. HAGG, *Z. phys. Chem. B.*, 1932, 18, 327; W. H. BARNES et A. V. WENDLING, *Amer. Min.*, 1938, 23, 391; *Z. Kristall.*, 1938, 99, 153.

(Laboratoire des Recherches physiques à la Sorbonne.)

# 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 :

$C_{10}H_{16}O_4N_2$	Calc.	C 73,95	H 5,63	N 8,09	P. No. 5 150
	Tr.	73,92	73,58	5,76 5,45	3,33 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<sup>e</sup>).*

*Mémoires, résumés des communications faites en séance, tirages à part, s'adresser au RÉDACTEUR EN CHEF de la Société Chimique, G. CHAMPETIER, 11, rue Pierre-Curie, Paris (5<sup>e</sup>).*

*Cotisations, comptabilité, s'adresser au TRÉSORIER de la Société Chimique, 4, avenue de l'Observatoire, Paris (6<sup>e</sup>).*

## Cotisations des Membres de la Société.

Droit d'entrée: 20 francs (un seul versement). Cotisation annuelle: 250 francs pour les Membres résidant en France (joindre 3 francs en plus si l'on désire la carte de Membre sociétaire); 335 francs en tarifs n° 1, 385 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<sup>e</sup>);

Soit sous forme de chèque postal (Paris 280-28) portant l'indication : **Société Chimique de France**, 28, rue Saint-Dominique, Paris (7<sup>e</sup>).

Prière 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.

Prière d'éviter à la Société les recouvrements postaux toujours onéreux et qui sont envoyés le 1<sup>er</sup> février aux membres n'ayant pas acquitté leur cotisation.

## Abonnements des personnes étrangères à la Société.

S'adresser aux dépositaires du *Bulletin* : MASSON et C<sup>ie</sup>, 120, boulevard Saint-Germain, Paris (6<sup>e</sup>).  
Tarif intérieur : 395 francs. Prix pour l'Étranger : 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	Aux membres de la Société	Aux personnes étrangères à la Société	VOLUME DES CONFÉRENCES	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.
			1920-21.....	55	65
			1922.....	55	65
			1923.....	55	65
			1924.....	55	65
			1925-26.....	66	75
			1927-28.....	106	125
			1929-30-31-32.....	105	125
			1933-34-35.....	125	150
			1936-37-38.....	125	150
			Collection complète.....	520	620
TABLES					
Série I. (1858-1874).	chaque série... 200	75 fr.			
Série II. (1875-1888).					
Série III. (1889-1898).	ensemble... 530	240			
Série IV. (1899-1906).					
Série IV. (1907-1916)	530	620			
Série IV. (1917-1926)	470	550			
Série IV. (1927-1933)	640	750			
Collection complète	1.650	1.800			
			VOLUME DU CINQUANTENAIRE (1908)		
			renfermant 40 portraits, en héliogravure, des anciens présidents et secrétaires généraux.	210 fr.	250 fr.